PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9/10 — 20. Mai 1942 — Redaktionsschluß für Nr. 11/12 am 1. Juni 1942 — 43. Jahrgang

INHALT:

Philipp Lenard zum 80. Geburtstag. S. 137.

Abhandlungen:

W. Nothdurft und H. Willenberg, Ein Hohlraumstrahler für hohe Temperaturen. S. 138.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min. für März 1942. S. 140.

J. Stark, Polarisation und Intensitätsdissymmetrie des Kanalstrahlenlichtes. S. 140.

J. Stark, Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission in der Achse des elektrischen Feldes. S. 146.

G. Klages, Dispersion von Ultrakurzwellen in polaren Flüssigkeiten mit mehreren Relaxationszeiten. S. 151.

Besprechungen. S. 167.

Nachrichten. S. 168.

Angebote. S. 168.

PHILIPP LENARD

dem Meister des Experiments, dem so mancher große Wurf gelang, dessen Werk hundertfältig Frucht getragen hat in Wissenschaft und Technik, dem Historiker der Naturwissenschaften, dem Kämpfer für deutsches Wesen

HERZLICHSTE GLÜCKWÜNSCHE

ZUM 80. GEBURTSTAG

7. Juni 1942

ABHANDLUNGEN

Ein Hohlraumstrahler für hohe Temperaturen

Von W. Nothdurft und H. Willenberg

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Übersicht

Hohlraumstrahler werden für viele Strahlungsmessungen als Vergleichsstrahler bekannter absoluter spektraler Intensitätsverteilung benutzt. Es wird berichtet über Aufbau und Betriebseigenschaften eines elektrisch geheizten Wolframrohr-Hohlraumstrahlers in Schutzgasatmosphäre.

Für viele optische Arbeiten ist es erforderlich, die absolute oder relative spektrale Intensitätsverteilung von Strahlern zu ermitteln. Hierfür bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Benutzung eines geeichten Strahlungsempfängers in Verbindung mit einem Monochromator von bekannter spektraler Durchlässigkeit.
2. Vergleich der spektralen Intensität des zu untersuchenden Strahlers mit der eines Bezugsstrahlers bekannter Intensität.

Das erste Verfahren bietet Vorteile u. a. bei der Messung von diskontinuierlichen Spektren mit oder ohne kontinuierlichem Untergrund. Das zweite Verfahren ist besonders vorteilhaft, wenn ein Bezugsstrahler vorhanden ist, dessen gegebene spektrale Intensitätsverteilung der des zu prüfenden Strahlers ähnlich ist, wenn sich also das spektrale Intensitätsverhältnis der beiden Strahler längs des Spektrums nur allmählich ändert. Da in diesem Falle die anzubringende Spaltbreitenkorrektion geringfügig bleibt, braucht man die für den jeweiligen spektralen Intensitätsvergleich wirksame Wellenlänge nur mit mäßiger Genauigkeit zu ermitteln. Derartige Verhältnisse liegen z. B. vor bei der spektralen Vergleichung zweier Temperaturstrahler, selbst wenn ihre beiden Temperaturen erheblich voneinander verschieden sind.

Da viele technische Strahlungsquellen Temperaturstrahler sind (Wolframbandlampen, Wolframwendellampen usw.), so nimmt bei Anwendung des zweiten Verfahrens der absoluten spektralen Intensitätsmessung der Schwarze Körper als Temperaturstrahler bekannter spektraler Intensität eine bevorzugte Stellung ein. Bei bekannter Hohlraumtemperatur kann unter Zugrundelegung des Planckschen Strahlungsgesetzes die absolute spektrale Intensitätsverteilung des zu untersuchenden Strahlers genau ermittelt werden durch einfachen Vergleich mit der des Hohlraumstrahlers („Anschluß an den Schwarzen Körper"). Die Messung nach dieser zweiten Methode liefert dann unmittelbar die schwarze Temperatur S_λ des zu untersuchenden Strahlers in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ. S_λ ändert sich in allen praktisch vorkommenden Fällen nur langsam und recht gleichmäßig mit λ. Daher läßt sich das Ergebnis einer derartigen absoluten spektralen Intensitätsmessung in sehr einfacher und für die Anwendung handlicher Form angeben in einer Tabelle oder Kurve für $S = f(\lambda)$. Die Werte für die Strahlungsintensität selbst lassen sich hieraus nach der Planckschen oder (meist ausreichend genau) nach der Wienschen Gleichung

$$E_\lambda = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda S_\lambda}}$$

in absolutem Maß angeben.

In der PTR. wird die Intensität zahlreicher zur Prüfung eingesandter Strahler (besonders Wolframbandlampen) auf diesem Wege absolut gemessen und in schwarzen Temperaturen S_λ angegeben. (Die Temperatur des Hohlraumstrahlers wird dabei mit Hilfe von Präzisions-Glühfadenpyrometern eingestellt.) Erstreckt sich die Untersuchung nur auf das sichtbare Spektralgebiet, so kann sie subjektiv z. B. mit dem Spektralphotometer von König und Martens ausgeführt werden. Für Messungen auch außerhalb des Sichtbaren, besonders im Ultraviolett, ist in der PTR. seinerzeit eine objektive Vergleichsmethode ausgebildet worden, bei der die Durchlässigkeits- und Reflexionsdaten der im Strahlengang befindlichen Medien durch optische Kompensation und Vertauschung der kompensierenden Teile eliminiert werden, so daß bei Benutzung leistungsfähiger Hohlraumstrahler (gute Schwärze, hohe Betriebstemperatur) ein genauer Anschluß der zu prüfenden Strahler an den Schwarzen Körper bis weit ins UV. hinein ($\lambda \sim 0{,}28\,\mu$) möglich ist. Für diese Zwecke ist in Anlehnung an eine Ofenkonstruktion von Fehse[1]) ein Hohlraumstrahler für hohe Temperaturen gebaut worden, der sich seit längerer Zeit gut bewährt hat (Abb. 1).

Als Heizkörper dient ein Wolframrohr W, dem niedrig gespannter Wechselstrom über molybdänplattierte Kupferbacken B_1, B_2 zugeleitet wird. Einer der beiden Kontaktklötze ist beweglich gelagert und mit biegsamen Stromzuführungen versehen, um eine spannungsfreie Wärmedehnung des Wolframrohres zu ermöglichen (unter Vermeidung der beim Fehseschen Ofen als Stromzuleitung dienenden Wanne mit Quecksilber). Die unteren Kontakte B_2, B_2 sind wassergekühlt. Die oberen Kontakte B_1, B_1 werden an das Heizrohr angedrückt und sind mit

1) Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 473, 1924.

biegsamen Stromzuführungen versehen. Schwankende Übergangswiderstande an den Kontaktstellen machten es anfangs unmöglich, die Stromstärke völlig konstant zu halten. Erst als etwas Platinfolie zwischen die Kontaktklötze und das Wolframrohr gelegt wurde, konnten die schwankenden Übergangswiderstände an diesen Stellen so vollständig beseitigt werden, daß nun auch hohe Heizstromstärken und damit Rohrtemperaturen äußerst konstant gehalten werden können. Das Heizrohr ist von einem mehrteiligen zylindrischen Strahlungsschutzmantel

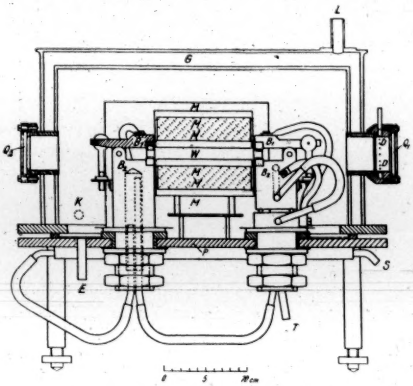

Abb. 1. Wolframrohr-Widerstandsofen.

MM aus Wolframblech umgeben, der Raum zwischen den Blechzylindern mit Wolframwolle ausgefüllt. Die ganze Einrichtung ist auf einer Eisenplatte *P* montiert und von einer druckfesten doppelwandigen halbzylindrischen Metallhaube *G* überdacht, die auf einer Gummidichtung aufsitzt. *P* und *G* sind wassergekühlt. Das Kühlwasser tritt bei *K* und *S* ein und fließt bei *L* und *T* ab. Als Austrittsfenster für die Strahlung in Richtung der Rohrachse dienen zwei an den Stirnwänden des Gehäuses mit Gummidichtungen eingesetzte Planscheiben Q_1, Q_2 aus Quarz. Durch Q_1 tritt die Gebrauchsstrahlung aus, durch Q_2 eine Hilfsstrahlung zur Kontrolle der Konstanz der Hohlraumtemperatur. Zu diesem Zweck wird das Innere des Wolframrohrs mittels Hohlspiegel auf einer Thermosäule abgebildet. Die Konstanz der Thermokraft wird in einer Kompensationsschaltung mit Spiegelgalvanometer überwacht. Durch Regelung der Heizleistung läßt sich die Hohlraumtemperatur auf weniger als 1° konstant halten (selbsttätige Regelung ist vorgesehen). Das Ofengehäuse ist evakuierbar, wird aber während des Betriebes normalerweise mit einem neutralen Gas gespült, das durch ringförmig angeordnete Düsen *DD* in der Nähe von Q_1 eingeleitet wird und das Gehäuse bei *E* wieder verläßt. Es besteht aus einem Gemisch von etwa 5 Teilen N_2 und 1 Teil H_2, ähnlich dem sog. Formiergas der Glühlampentechnik. Die Strömungsgeschwindigkeit kann sehr klein gehalten werden, etwa 6–10 l/h. Um die hocherhitzten Wolframteile vor Zerstörungen zu bewahren, ist es notwendig, die aus Druckflaschen entnommenen Gase vor Einleitung in das Ofengehäuse völlig von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu befreien. Das Gasgemisch wird daher zur katalytischen Vereinigung des etwa enthaltenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoff über erhitztes Kupfer ($t \sim 800°$ C) geleitet und das dabei gebildete Wasser durch starke Kühlung des Gasstromes in Ausfriertaschen abgefangen. Bei diesem Verfahren können die handelsüblichen Gase zur Spülung der Anlage verwendet werden.

Abb. 2. Der Hohlraumstrahler im Wolframrohr.

Das innere des Wolframrohrs *W* ist durch mehrere kleine Einsatzblenden aus Wolframblech unterteilt (Abb. 2).

Der als Hohlraumstrahler dienende Teil *H* in der Rohrmitte ist durch ein schräg gestelltes Wolframblech abgeteilt und durch Auskleidung mit Wolframwendeln und Wolframwolle geschwärzt. Die Schwärze ist so vollkommen, daß ein von außen einfallender Scheinwerferstrahl den Hohlraumhintergrund kaum wahrnehmbar aufhellt, während die Einsatzblenden hell aufleuchten, wenn sie durch den Strahl (vorübergehend) gestreift werden.

Anfänglich waren an Stelle der eben beschriebenen Einsatzteile aus Wolfram keramische Einsätze im Gebrauch. (Auch die Strahlungsschutzmäntel *MM* waren ursprünglich zum Teil aus keramischem Material hergestellt.) Es scheint jedoch, als ob durch die Gegenwart solcher aus Oxyden bestehenden Materialien die Umkristallisation des Wolframs wesentlich beschleunigt wird. Jedenfalls wurde oft schon nach kurzer Betriebszeit ein schnelles Hineinwachsen von Wolframkristallen in den Hohlraum beobachtet, so daß weitere Messungen unmöglich waren. Erst nach Entfernung aller keramischen Stoffe aus der Heizzone wurde diese Umkristallisation wesentlich herabgesetzt und eine gute Betriebssicherheit erreicht.

Der Strahler wird im allgemeinen bei Temperaturen um 2500° K betrieben, verträgt aber auch höhere Temperaturen im Dauerbetrieb. Die folgende Zahlentafel gibt einen Anhalt für die Betriebsdaten, die natürlich stark von den Abmessungen des Heizkörpers und der Anordnung des Strahlungsschutzes abhängen.

T	E	I
° K	Volt	Amp.
1000	0,6	540
1500	1,0	640
2000	1,8	800
2500	2,9	1040

Der Strahler dient in der Hauptsache als Normalstrahler bei der Prüfung von Wolfram-Bandlampen und zur genauen Herstellung von Farbtemperaturen.

Herrn Prof. Hoffmann sprechen wir für verschiedene Anregungen und fördernde Diskusionen unseren Dank aus, ebenfalls Herrn Zeidler, der bei den technischen Arbeiten wertvolle Hilfe leistete.

Der eine von uns (Nothdurft) ist der deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet, die ihm durch ein Stipendium die Tätigkeit in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ermöglichte.

Berlin-Charlottenburg, im Februar 1942.

(Eingegangen 22. März 1942)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min.

Die Zahlen der Spalten 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1000,000000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
März 1942		März 1942	
Tag	Abweichung	Tag	Abweichung
1.	—	17.	+ 14
2.	+ 9	18.	+ 20
3.	+ 17	19.	+ 12
4.	+ 16	20.	+ 14
5.	+ 11	21.	+ 15
6.	+ 19	22.	—
7.	+ 17	23.	+ 14
8.	—	24.	+ 15
9.	+ 18	25.	+ 23
10.	+ 15	26.	+ 25
11.	+ 16	27.	+ 33
12.	+ 9	28.	+ 23
13.	+ 7	29.	—
14.	+ 19	30.	+ 18
15.	—	31.	+ 15
16.	+ 16		

Berlin-Charlottenburg, den 8. April 1942.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt,
Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger.

Polarisation und Intensitätsdissymmetrie des Kanalstrahlenlichtes

Von J. Stark

Inhalt

I. Polarisation.
1. Tatsache der Polarisation der bewegten Emission der Kanalstrahlen.
2. Längs- und Querpolarisation verschiedener Linien und Serien.
3. Zustandekommen der axialen und überwiegend einseitigen Ordnung der Kanalstrahlenatome.

II. Intensitätsdissymmetrie.
4. Tatsache der Intensitätsdissymmetrie der bewegten Emission von Kanalstrahlen.
5. Richtung des magnetischen Moments des Elektrons und Intensitätsdissymmetrie.
6. Intensitätsdissymmetrie isomerer Atomformen eines Elements.
7. Folgerung über den wirbelhaften Charakter der elementaren Lichtemission.
8. Zusammenfassung.

I. Polarisation

1. Tatsache der Polarisation der bewegten Emission der Kanalstrahlen

Im Jahre 1906 äußerte ich folgende Vermutung[1]): „Es ist möglich, daß die aus der Translation resultierende elektromagnetische Kraft oder der Lichtdruck das bewegte emittierende Atomion in bezug auf die Translationsrichtung zu orientieren suchen und so eine Polarisation des emittierten Lichtes bedingen."

Diese Vermutung konnte falsch oder richtig sein, die Hauptsache war, daß sie mich zu folgendem Versuch anregte. Ich betrachtete das Kanalstrahlenbündel in sehr reinem Wasserstoff senkrecht zur Kanalstrahlenachse durch einen Nikol und stellte diesen so, daß er einmal Lichtschwingungen parallel der Kanalstrahlenachse und dann nach Drehen um 90 Grad Lichtschwingungen senkrecht zu dieser Achse durchließ. Beim raschen Drehen konnte ich ein deutliches Absinken der Intensität des roten Lichtes der Kanalstrahlen feststellen. Aus dieser Beobachtung folgerte ich, daß die bewegte Intensität der H-Kanalstrahlenatome in reinem Wasserstoff in der Weise polarisiert ist, daß die Lichtschwingungen parallel der Achse der Kanalstrahlen etwas intensiver sind als diejenigen senkrecht dazu.

Die Ausarbeitung dieser einfachen Beobachtung zu quantitativen Angaben über das Verhältnis der Intensitäten parallel und senkrecht zur Kanalstrahlenachse war mir damals 1906 nicht möglich, da ich im Mai dieses Jahres

1) J. Stark, Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. **8**, 104, 1906.

von Göttingen an die Technische Hochschule Hannover übersiedelte und mir hier die Fortsetzung meiner Arbeiten über Kanalstrahlen nicht möglich war. Erst im Jahre 1914 konnte ich sie nach Ausarbeitung einer brauchbaren photographisch-photometrischen Methode zur Intensitätsvergleichung zusammen mit H. Lunelund[2]) an den drei Wasserstofflinien H_α, H_β und H_γ vornehmen und feststellen, daß bei ihnen in der Emission durch *H*-Kanalstrahlen senkrecht zu deren Achse das Verhältnis der Intensität parallel dieser zu derjenigen senkrecht dazu zwischen 1,20 und 1,38 liegt und entlang der Serie der drei Linien abnimmt. Da ich bereits früher festgestellt hatte, daß bei Wasserstoffkanalstrahlen in reinem Wasserstoff die bewegte Intensität weitaus größer als die ruhende ist, folgerte ich damals mit Recht, daß die beobachtete Polarisation eine Eigenschaft der bewegten, nicht der ruhenden Intensität ist, zumal ich an ruhenden *Hg*- und *He*-Linien und an ruhenden *H*-Bandenlinien eine merkliche Polarisation nicht beobachten konnte. Diese Folgerung wurde später von einer Reihe von Beobachtern bestätigt, indem sie allein die bewegte Intensität an *H*-Kanalstrahlen in Helium oder einem anderen Gas beobachteten oder allein die ruhende Intensität der *H*-Linien an *He*-Kanalstrahlen in Wasserstoff. Sie stellten eine erhebliche Polarisation an den bewegten *H*-Linien und nur eine viel geringere Polarisation an den ruhenden *H*-Linien fest.

2. Längs- und Querpolarisation verschiedener Linien und Serien

Im Jahre 1927 nahm ich erneut die experimentelle Untersuchung der Polarisation des Kanalstrahlenlichtes auf. Ich wurde dazu durch die Vermutung angeregt, daß sowohl das Elektron wie sein ihm gegenüberstehendes Atomion eine axiale Struktur besitzen und die Kanalstrahlenatome beim Vorbeistreifen an ruhenden Gasteilchen sich wenigstens zum Teil parallel der Kanalstrahlenachse einstellen. So schrieb ich in meiner Veröffentlichung[3]): „Es kann aber das Elektron auch eine rotatorisch axiale Struktur haben und eine Drehbewegung um eine Achse besitzen, wie ich es schon vor vielen Jahren angenommen habe; so kann es die Form eines Ringes haben, dessen Achse im normalen Zustand des chemischen Atoms mit der Achse des Valenzfeldes zusammenfällt, so daß der Mittelpunkt des ringförmigen Elektrons im normalen Zustand des Atoms gegenüber dem Atomrest ruht, während der Ladungsring selbst um die Valenzachse rotiert."

Auf Grund dieser Vorstellung hielt ich es für möglich, daß verschiedene Serien und Linien eines geeignet ausgewählten Atoms eine verschiedene Polarisation infolge der verschiedenen Neigungen ihrer Bahnen gegen die Atomachse und damit gegen die ihr angenähert parallele Achse der Kanalstrahlen haben. Zu der experimentellen Prüfung dieser Möglichkeit wählte ich in einer Untersuchung, die ich mit den Herren R. v. Hirsch und R. Döpel durchführte, *He*-Kanalstrahlen, die in Wasserstoff verlaufen. Es ergaben sich folgende Tatsachen.

Die Serien des Heliums sind verschieden stark polarisiert, am größten ist die Polarisation bei der diffusen Nebenserie des Heliums und Parheliums; die scharfe Nebenserie ist sehr wenig polarisiert, stärker das zweite Glied der Orthohauptserie; entlang einer Serie nimmt für die einzelnen Linien die Polarisation mit steigender Gliednummer ab. Während die Linien der diffusen Nebenserie Längspolarisation zeigen, also bei ihnen die parallel den Kanalstrahlen schwingende Intensität größer als die senkrecht dazu schwingende ist, tritt wenigstens unter den damals gewählten Versuchsbedingungen bei der Orthohauptserienlinie Querpolarisation auf, es ist also die parallel den Kanalstrahlen schwingende Intensität kleiner als die senkrecht dazu schwingende Intensität.

Das Auftreten der Querpolarisation bei der *He*-Linie 3889 erschien mir so bedeutungsvoll, daß ich den Herren Angenetter und Verleger[4]) die Anregung gab, an den Kanalstrahlen weiterer Elemente die Polarisation zu untersuchen. Sie fanden an Lithium-Kanalstrahlen in Helium bei der Hauptserienlinie 6708 und bei der diffusen Nebenserienlinie 6103 Querpolarisation, bei dem Hauptseriendublet des Natriums 5889—5895 eine starke Querpolarisation an *Na*-Kanalstrahlen in Wasserstoff, an mehreren *Hg*-Linien Querpolarisation, an zahlreichen Linien des Neons und Argons sowohl Quer- wie Längspolarisation.

Nachdem die Vermutung einer Axialität der Atomstruktur und einer axialen Ordnung der Kanalstrahlen zur Auffindung vorstehender Tatsachen geführt hat, kann man umgekehrt aus ihnen folgern, daß das strahlende Elektron am Atom bei der Emission einer jeden

2) J. Stark und H. Lunelund, Ber. d. Bay. Akad. d. Wiss. 4. Juli 1914; Ann. d. Phys. **46**, 68, 1915.

3) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927

4) H. Angenetter und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **39**, 328, 1938.

Serienlinie bestimmte Bewegungen um seine eigene Achse und um die Atomachse, eine Drehbewegung um jene und Präzessionsbewegungen[5]) um diese, ausführt.

3. Zustandekommen der axialen und überwiegend einseitigen Ordnung der Kanalstrahlenatome

Über das Zustandekommen der axialen Ordnung der Kanalstrahlen hatte ich mir schon bald nach meiner Veröffentlichung über die Axialität der Atomstruktur die Vermutung gebildet, daß es überwiegend die Kraft zwischen den angeregten Atomelektronen und den freien Elektronen in dem Kanalstrahlenbündel ist, welche die Atomelektronen unter Drehung ihrer Atome auf die Rückseite der Kanalstrahlenbewegung steuert und damit die Kanalstrahlenatome bis zu einem gewissen Maße axial angenähert parallel der Kanalstrahlenachse stellt. Diese Vermutung gab die Anregung zu folgenden Versuchen.

Wenn *H*- oder *He*-Kanalstrahlen durch ein Gas laufen, in welchem durch Kathodenstrahlen die Zahl der freien Elektronen vermehrt ist, so ergibt sich die Polarisation von Linien der Kanalstrahlen größer als ohne die Wirkung der Kathodenstrahlen[6]).

Durch ein mit den Kanalstrahlen koaxiales Magnetfeld wird die Polarisation der Linien von Kanalstrahlen erheblich vergrößert[7]). Es wird nämlich durch das Magnetfeld infolge der Ablenkung der sekundären Kathodenstrahlen die Zahl der freien Elektronen im Kanalstrahlenbündel vergrößert. Allerdings kann bei diesem Versuch im gleichen Sinn auch die unmittelbare Wirkung des Magnetfeldes auf das magnetische Moment des angeregten Elektrons mitwirken[8]).

Der Einfluß[9]) der Art des Gases, in dem die Kanalstrahlen verlaufen, auf die Polarisation von deren Linien erklärt sich ebenfalls aus der Zahl der freien Elektronen. In Wasserstoff ist diese Zahl unter sonst gleichen Umständen wegen der stärkeren Ionisierung des Wasserstoffes größer als in Helium und darum auch die Polarisation der Linien der Kanalstrahlen. Ebenso fördert die Beimischung von etwas Quecksilberdampf zu Wasserstoff oder Helium die Zahl der freien Elektronen und damit auch die Polarisation. Dagegen ist die Polarisation in Sauerstoff oder Kohlensäure erheblich kleiner als in Wasserstoff, weil die Zahl der freien Elektronen kleiner ist.

Auch die von Richter[10]) festgestellte Erscheinung, daß die Polarisation mit dem Querschnitt des Kanalstrahlenbündels zunimmt, erklärt sich aus ihrer Abhängigkeit von der Zahl der freien Elektronen (sekundären Kathodenstrahlen), die in einem dünnen Kanalstrahlenbündel durch Zustrahlung freier Elektronen aus benachbarten Bündeln vergrößert wird.

Nachdem festgestellt war, daß es hauptsächlich die Begegnung der Kanalstrahlen mit freien Elektronen ist, welche die axiale Ordnung der Atome zur Folge hat, konnte vermutet werden, daß durch die abstoßende Kraft zwischen den freien einem Kanalstrahlatom begegnenden Elektronen und dem angeregten Elektron dieses in der Mehrzahl der Fälle auf die Rückseite seines Atoms unter dessen Drehung gesteuert wird. Diese Vermutung findet ihre Bestätigung durch die Erscheinung der Intensitätsdissymmetrie zwischen den lang- und kurzwelligen Komponenten der Wasserstofflinien im Effekt eines mit den Kanalstrahlen koaxialen elektrischen Feldes. Unter geeigneten Bedingungen erscheinen nämlich, wie ich schon frühzeitig bemerkte, die langwelligen Komponenten intensiver als die kurzwelligen, wenn das Feld die gleiche Richtung wie die Kanalstrahlen hat. Unter dieser Voraussetzung liegen die Elektron-Zentren der langwelligen Komponenten auf der Rückseite der Kanalstrahlenatome. Da diese Komponenten intensiver sind als diejenigen der auf der Vorderseite der Kanalstrahlenatome liegenden Elektronen, so folgt, daß die Einstellung des angeregten Elektrons auf der Rückseite der Kanalstrahlenatome häufiger vorkommt als die Einstellung auf der Vorderseite. Aus unseren Angaben[11]) über das Intensitätsverhältnis der lang- und kurzwelligen Komponenten läßt sich als Größenordnung für das Verhältnis der Zahl der Einstellungen der Elektronen auf der Rückseite zu der Zahl der Einstellungen auf der Vorderseite der Kanalstrahlenatome der Wert 1,2—1,5 angeben.

5) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 349, 1937; J. Stark, R. Ritschl und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **39**, 503, 1938.

6) J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschrift **38**, 357, 1937.

7) J. Stark, R. Ritschl und H. Bomke, Physik. Zeitschr. **37**, 427, 1936.

8) J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschrift **39**, 763, 1938.

9) A. Weigl, Ann. d. Phys. **82**, 1, 1927; R. Döpel und R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. **82**, 16, 1927; J. Stark und M. Schön, Physik. Zeitschr. **37**, 431, 1936.

10) S. Richter, Ann. d. Phys. **38**, 59, 1940.

11) H. Lunelund, Ann. d. Phys. **45**, 517, 1914; J. Stark, R. Ritschl und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **39**, 508, 1938.

II. Intensitätsdissymmetrie

4. Tatsache der Intensitätsdissymmetrie der bewegten Emission von Kanalstrahlen

Im Jahre 1927 habe ich die Vermutung[12]) ausgesprochen, daß „die Dissymmetrie des Atomionfeldes in seiner Drehachse in einer Dissymmetrie der emittierten Intensität sich auswirkt". Diese Vermutung regte mich an, die sog. Zweispiegelmethode[13]) zu entwickeln zum Vergleich der Intensitäten I, welche von den Kanalstrahlen in den Richtungen von 45° und 135° emittiert werden. Es ergab sich für die diffusen Orthonebenserienlinien des Heliums 5876 und 4472 das Verhältnis $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ etwas kleiner als 1, ebenso für die Orthohauptserienlinie 3889, dagegen für die Parahauptserienlinie 5016 etwas größer als 1. Dieses Ergebnis erschien mir so wichtig, daß ich es drei Jahre später nachprüfte[14]). Dabei erhielt ich bei der Wasserstofflinie H_γ für das Intensitätsverhältnis $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ ebenfalls einen Wert etwas kleiner als 1; für die Heliumlinien 3889, 4472 und 5016 bestätigte ich mein früheres Ergebnis. Damit war die Tatsache der Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission von Kanalstrahlen festgestellt.

Im Jahre 1937 führte ich zusammen mit Herrn Verleger[15]) eine erweiterte Untersuchung über die Intensitätsdissymmetrie des Kanalstrahlenlichtes durch. Es ergab sich für die Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ und H_δ für die Intensitätsdissymmetrie von Wasserstoffkanalstrahlen in Helium bzw. Neon ein Wert zwischen 0,96 und 0,91, für die wichtigsten Heliumlinien Übereinstimmung mit meinen früheren Beobachtungen, für die Quecksilberlinie 2537 an Kanalstrahlen in Wasserstoff der große Wert 1,39, für die Kohlenstofflinie 4267 an Kanalstrahlen in Helium der Wert 0,74 und für eine Reihe von Funkenlinien des Sauerstoffs an Kanalstrahlen in Helium ein Wert zwischen 0,88 und 0,94.

Im Jahre 1938 untersuchten Angenetter und Verleger[16]) die Intensitätsdissymmetrie an Neon- und Argonkanalstrahlen in Wasserstoff und Helium. Sie fanden für alle untersuchten Linien $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ größer als 1, für Neon zwischen 1,20 und 1,30 in Helium und zwischen 1,20 und 1,70 in Wasserstoff und ähnlich für Argonlinien.

5. Richtung des magnetischen Moments des Elektrons und Intensitätsdissymmetrie

Bei meiner Vermutung einer Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission von Kanalstrahlen in bezug auf die Ebene senkrecht zur Achse der Kanalstrahlen dachte ich zunächst an das elektrische Feld des angeregten Oberflächenelektrons, insofern als dieses auf der Elektronseite nach dem Atomion zu vermutlich eine andere Stärke hat als auf der entgegengesetzten Seite nach außen zu. Wenn die Kanalstrahlen erstens axial angenähert geordnet sind und zweitens mehr angeregte Elektronen im Kanalstrahlenbündel auf deren Rückseite als auf der Vorderseite liegen, konnte es möglich sein, daß unter diesen Umständen eine Intensitätsdissymmetrie der nach den zwei Seiten emittierten Strahlungen, Vorwärts- und Rückwärtsstrahlung, auftritt. Aber wenn wirklich die Dissymmetrie der Feldstärke auf den zwei Seiten des angeregten Elektrons der entscheidende Grund der Intensitätsdissymmetrie wäre, dann wäre bei allen Linien der Kanalstrahlenatome nur eine Richtung der Intensitätsdissymmetrie zu erwarten gewesen. Da in Wirklichkeit die Fälle von Überwiegen der Vorwärtsstrahlung im allgemeinen ebenso oft vorkommen wie die Fälle des Überwiegens der Rückwärtsstrahlung, so mußte der Grund für die Richtung der Intensitätsdissymmetrie in einer anderen Eigenschaft des elektromagnetischen Feldes des angeregten Oberflächenelektrons (Zentrumelektrons) liegen, und zwar in der Richtung des magnetischen Feldes des Elektrons. Es war damit zu rechnen, daß die Intensitätsdissymmetrie für den Fall der Richtung des Nordpols des magnetischen Moments nach der Atomseite zu das entgegengesetzte Vorzeichen hat zu dem Fall der Richtung des magnetischen Nordpols nach außen zu. Ich habe diese Überlegungen in meiner Schrift „Physik der Atomoberfläche" (S. Hirzel, Leipzig 1940) eingehend S. 71–74 dargelegt und die Erwartung ausgesprochen, daß die Intensitätsdissymmetrie „für die zwei Komponenten eines Alkaliduplets entgegengesetzte Richtungen hat, ebenso wie das magnetische Moment des Zentrumelektrons für die zwei Komponenten des Duplets".

Diese Erwartung ist nun in der Tat experimentell bestätigt worden. Den Herren Beuthe und Zipprich verdanke ich die Kenntnisnahme zweier Spektrogramme, welche sie mit der

12) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927, S. 31.

13) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927, S. 85.

14) J. Stark, Ann. d. Phys. **4**, 665, 1930.

15) J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschrift **38**, 873, 1937.

16) H. Angenetter und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **40**, 113, 1939.

Zweispiegelmethode an der D_1 und D_2-Linie von Natriumkanalstrahlen gewonnen haben und welche sie nach Kriegsende durch weitere Aufnahmen ergänzen wollen. Schon aus den zwei vorläufigen Aufnahmen entnehme ich auf Grund ihrer Photometrierung, daß bei der D_1-Linie das Intensitätsverhältnis der Vorwärtsstrahlung zur Rückwärtsstrahlung 1,12–1,28 ist, bei D_2 dagegen 0,91–0,79.

Es kann nach dieser Feststellung und den früheren Beobachtungen über die Intensitätsdissymmetrie des Kanalstrahlenlichtes kein Zweifel mehr bestehen, daß diese jedenfalls in erster Linie bedingt wird durch die Richtung des magnetischen Moments des angeregten Elektrons; wenn dieses seinen Nordpol nach der Seite des Atomrestes (Atomions) gerichtet hält, hat jedenfalls der Hauptteil der von ihm emittierten Strahlung (Lichtwirbel) die entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtung zu dem Falle, in welchem sein Nordpol nach außen von dem Atomrest weggerichtet ist. Das magnetische Feld eines Elektrons spielt also bei seiner Lichtemission eine maßgebliche Rolle.

Interessant wird die Untersuchung des Einflusses eines koaxialen Magnetfeldes auf die Intensitätsdissymmetrie der zwei D-Linien sein; jedenfalls wird unter geeigneten Bedingungen mindestens für die eine Richtung des äußeren Magnetfeldes die Dissymmetrie vergrößert. Durch die Wirkung des Magnetfeldes wird nämlich die Zahl der freien Elektronen im Kanalstrahlenbündel gemäß Abschnitt 3 vergrößert und damit mittelbar die Zahl der auf der Rückseite der Kanalstrahlen liegenden angeregten Elektronen. Ferner werden die Kanalstrahlenatome durch das Magnetfeld noch mehr als allein durch die Wirkung der Begegnungen mit freien Elektronen angenähert parallel der Kanalstrahlenachse gestellt.

6. Intensitätsdissymmetrie isomerer Atomformen eines Elements

Atomformen eines Elements, die sich nur durch die Richtung der magnetischen Momente ihrer Oberflächenelektronen unterscheiden, seien isomer genannt. Die Spektrallinien zweier isomerer Atomformen können so dicht nebeneinander liegen, daß sie bei mäßiger Dispersion nicht getrennt, sondern als eine einzige Linie erscheinen. So fallen bei den Wasserstofflinien drei Dupletlinien so nahe zusammen, daß selbst ihr Dupletcharakter schwer festzustellen ist. Diese Wasserstoffduplets entsprechen den Duplets der Alkalien, sind also, wie wenigstens sehr wahrscheinlich ist, zwei isomeren Formen des H-Atoms zuzueignen; die eine Dupletkomponente derjenigen Form, bei der das magnetische Moment entgegengesetzt dem Moment des Atomkerns gestellt ist, die andere Komponente derjenigen Form, bei der das Moment des Elektrons gleichgerichtet dem Moment des Atomkerns ist. Es ist darum zu erwarten, daß die Intensitätsdissymmetrien der zwei Atomformen in den Kanalstrahlen entgegengesetzt zueinander sind, so daß bei mäßiger Dispersion nur ihre Summe zur Beobachtung kommt. Sind beide Formen in den Kanalstrahlen gleich zahlreich, so wird die Intensitätsdissymmetrie gleich 1, also Intensitätssymmetrie sich ergeben. Wenn die eine Form, z. B. die Orthoform in den Kanalstrahlen überwiegt, wird die Intensitätsdissymmetrie etwas kleiner als 1 sein. Dies ist nach unseren Beobachtungen tatsächlich der Fall, da sie nach diesen zwischen 0,91 und 0,96 liegt, statt zwischen 0,6 und 0,7.

Helium kommt wahrscheinlich überwiegend nur in einer einzigen Paraform vor, da wir bei der Hauptparaserienlinie 5016 die Intensitätsdissymmetrie größer als 1,31 gefunden haben. Dagegen tritt es wahrscheinlich in zwei Orthoformen auf, deren Spektrallinien bei mäßiger Dispersion nicht getrennt erscheinen; es mögen die zwei in einer Achse durch den Atomkern auf dessen zwei Seiten gegenüberstehenden Elektronen ihre magnetischen-Momente gleich- oder gegengerichtet zum Moment des Atomkerns halten. Hierbei mag allerdings die eine Form häufiger als die andere vorkommen, da die Intensitätsdissymmetrie ihrer Linien, der Orthoserienlinien, etwas kleiner als 1 ist.

Bei Quecksilber ist im Falle der Linie 2537 wahrscheinlich die Paraform des Atoms die praktisch allein vorkommende Atomform, da ihre Intensitätsdissymmetrie ziemlich groß (1,39) ist. Dagegen scheinen die Tripletserienlinien gleichzeitig von zwei Orthoformen emittiert zu werden, da ihre Intensitätsdissymmetrien nur wenig von 1 verschieden sind.

7. Folgerung über den wirbelhaften Charakter der elementaren Lichtemission

Über die Intensität, die im elementaren Vorgang an einem einzelnen Atom in eine Richtung emittiert wird, läßt sich an Hand der Figur 1 für den Fall des Überwiegens der Vorwärtsstrahlung

17) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927, S. 51; Physik. Zeitschr. **40**, 591, 1939.

18) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927, S. 47.

und auf Grund der Angaben in den vorhergehenden Abschnitten folgende abschätzende Rechnung anstellen. Es sei die Zahl der Kanalstrahlenatome, deren angeregtes Elektron auf der Rückseite der Geschwindigkeit c liegt, n_r, die Zahl der Atome mit dem angeregten Elektron auf der Vorderseite n_v. Der Einfachheit halber sei angenommen, daß das angeregte Elektron nahe der Atomachse und diese in der Geschwindigkeitsachse liegt. i_v sei die Intensität, welche von einem Atom in der Richtung 45° gegen die

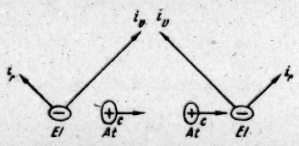

Fig. 1.

Atomachse, i_r diejenige, welche in die Richtung 135° gegen die Atomachse emittiert wird. Es setzt sich dann die Intensität I_{45}, welche als Vorwärtsstrahlung in die Richtung 45° zur Geschwindigkeitsachse geht, zusammen aus dem Betrag $n_r \cdot i_v$ und aus dem Betrag $n_v \cdot i_r$; es ist also $I_{45} = n_r i_v + n_v i_r$. Ähnlich ist $I_{135} = n_v i_v + n_r i_r$, somit das beobachtete Intensitätsverhältnis der Vorwärts- zur Rückwärtsstrahlung der Kanalstrahlen $\frac{I_{45}}{I_{135}} = \frac{n_r \cdot i_v + n_v \cdot i_r}{n_v \cdot i_v + n_r \cdot i_r}$. Wie man sieht, ist im Falle der Intensitätssymmetrie der Lichtemission im elementaren Vorgang, $i_v = i_r$, das Intensitätsverhältnis also gleich 1. Wenn jedoch dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis $\frac{n_r}{n_v}$, dem Verhältnis der Zahl der nach der Rückseite der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen schauenden angeregten Elektronen zu der Zahl der nach der Vorderseite schauenden Elektronen sein soll, muß die Intensität in der Richtung 135° zur Atomachse $i_r = 0$ sein. Der Vergleich des Verhältnisses $\frac{n_r}{n_v}$ für Wasserstoffkanalstrahlen (Abschnitt 3) mit dem Intensitätsverhältnis $\frac{I_{45}}{I_{135}}$ für die Intensitätsdissymmetrie der D-Linien des Natriums lehrt, daß beide angenähert gleich groß sind. Es liegt nämlich jenes bei den zuverlässigen Messungen an H_β und H_γ zwischen 1,2 und 1,5, dieses zwischen 1,2 und 1,4 für die D_1-Linie des Natriums und die Linie 2537 des Quecksilbers. Somit kann gefolgert werden, daß die Emission von Lichtenergie im elementaren Vorgang wirbelhaft in eine einzige Richtung geht und bei der Fortpflanzung innerhalb eines endlichen Volumens beisammen bleibt.

Mit der vorstehenden Abschätzung auf Grund unserer Beobachtungen über die Intensitätsdissymmetrie des Kanalstrahlenlichtes und über das Intensitätsverhältnis von lang- und kurzwelligen Komponenten von Wasserstofflinien in einem über Wasserstoffkanalstrahlen gelagerten koaxialen elektrischen Feld ist die erste experimentelle Begründung für meine Überlegungen[19]) über Lichtwirbel gewonnen.

8. Zusammenfassung

Aus der Längs- und Querpolarisation von Spektrallinien der Kanalstrahlen läßt sich folgern, daß die Atome der chemischen Elemente eine axiale Struktur besitzen, insofern ihre Oberflächenelektronen an bestimmte Achsen mit ihrer Dreh- und Präzessionsbewegung gebunden sind, und darum als Kanalstrahlen durch die Begegnungen mit freien Elektronen axial angenähert geordnet werden können unter Überwiegen der Häufigkeit der Lagen der angeregten Elektronen auf der Rückseite der Kanalstrahlenatome. Mit der Tatsache der Längs- und Querpolarisation des Kanalstrahlenlichtes sind alle Theorien unvereinbar, welche auf der Annahme aufgebaut sind, daß die Oberflächenelektronen der Atome auf Kreisen oder Kugelflächen um den Atomkern bewegt oder ruhend verteilt seien.

Die Tatsache der Intensitätsdissymmetrie des Lichtes der Kanalstrahlen in der Achse ihrer Geschwindigkeit widerspricht der Erwartung aller bisher entwickelten dogmatischen Theorien über die Verteilung der Energie auf alle Richtungen von einem elementaren Zentrum weg. Es läßt sich aus ihr folgern, daß die Lichtemission im elementaren Vorgang am einzelnen Atom die Energie wirbelhaft nur in eine einzige Richtung stößt; diese wird bestimmt durch die Richtung des magnetischen Moments des emittierenden Elektrons am Atom.

19) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927, S. 110.

Traunstein, Obb., Januar 1942

(Eingegangen 23. März 1942)

Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission in der Achse des elektrischen Feldes

Von J. Stark

Inhalt

1. Einleitung, Fragestellung.
2. Intensitätsverhältnis von Dupletlinien des Heliums im Quereffekt.
3. Intensitätsdissymmetrie von Heliumlinien in der Achse des elektrischen Feldes.
4. Intensitätsverhältnis der Wasserstoffdupletlinien im Quereffekt.
5. Intensitätsdissymmetrie der Wasserstoffdupletlinien in der Achse des elektrischen Feldes.
6. Zusammenfassung.

1. Einleitung, Fragestellung

Aus den Erscheinungen der Polarisation und der Intensitätsdissymmetrie des Kanalstrahlenlichtes lassen sich, gemäß der vorhergehenden Abhandlung die Folgerungen ziehen, daß das elektromagnetische Feld an der Oberfläche eines Atoms eine axiale Struktur besitzt, insofern ein Oberflächenelektron um eine Achse des ihm gegenüberliegenden Atomions (Atomrestes) eine Kreisel- und unter Umständen eine Präzessionsbewegung ausführt, und daß die Lichtemission von Seite eines einzelnen Atoms in der Form eines Lichtwirbels erfolgt, der unter Zusammenhalt seiner Energie diese in einer einzigen Richtung fortträgt. Es ist zu erwarten, daß diese grundlegenden Verhältnisse noch in anderen Erscheinungen sich auswirken und deren Deutung und Erforschung ermöglichen. Eine dieser Erscheinungen ist die Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission in der Achse des elektrischen Feldes.

Schon seit längerer Zeit vertrete ich die Vorstellung, daß ein Oberflächenelektron eines einzelnen Atoms zusammen mit diesem eine axiale Einstellung in bezug auf die Achse eines übergelagerten elektrischen Feldes erfährt. Dabei kann das Elektron dank seiner Kreiselbewegung auf der Anodenseite seines Atoms oder auf dessen Kathodenseite liegen; in der anodischen Einstellung ist das Elektron in bezug auf das Außenfeld entgegengesetzt zur kathodischen Einstellung gerichtet; infolgedessen erfährt seine Präzessionsbewegung in den zwei Einstellungen entgegengesetzte Drehkräfte von Seite des Außenfeldes in bezug auf die Atomachse und darum entgegengesetzte Änderungen der Frequenzen der Lichtwirbel, die am Ende des Überganges von einer stationären Bewegung des Elektrons zu einer anderen energieärmeren Bewegung abgestoßen werden. Hierin besteht der lineare Effekt des elektrischen Feldes auf die Spektrallinien des Oberflächenelektrons, die Aufspaltung einer Linie in ein Duplet. Dieser lineare Effekt[1]) kann überlagert sein von einem quadratischen Effekt, der durch die Energieänderung des Elektrons infolge der Verschiebung seines Ladungsmittelpunktes in bezug auf den Ladungsmittelpunkt des Atomrestes bedingt wird.

Die vorstehende Auffassung von der axialen Einstellung eines Atoms mit einem angeregten Oberflächenelektron im übergelagerten elektrischen Feld ist nicht Gegenstand dieser Mitteilung, sondern sei lediglich erwähnt zum Verständnis der folgenden Ausführungen über die Intensitätsdissymmetrie in der Achse des elektrischen Feldes. Eine solche Dissymmetrie ist nämlich wie im Falle des Kanalstrahlenlichtes ohne übergelagertes Feld dann zu erwarten, wenn in einem Haufen von Atomen die Zahl der anodischen Einstellungen verschieden ist von derjenigen der kathodischen Einstellungen. Ein Kennzeichen dafür, daß diese Voraussetzung erfüllt ist, bietet sich in dem Intensitätsunterschied der zwei Komponenten eines Duplets im linearen Effekt des elektrischen Feldes auf eine Linie des Atomhaufens. Ist dieser Unterschied Null, das Intensitätsverhältnis der zwei Dupletkomponenten also gleich 1, so ist keine Intensitätsdissymmetrie des Atomhaufens in der Feldachse zu erwarten. Wenn dagegen das Intensitätsverhältnis der Dupletkomponenten von 1 verschieden ist, dann ist je nach Richtung des magnetischen Moments des angeregten Elektrons in bezug auf das Atominnere eine Intensitätsdissymmetrie der Emissionen in den zwei Richtungen in der Achse des elektrischen Feldes zu erwarten.

2. Intensitätsverhältnis von Dupletlinien des Heliums im Quereffekt

Wie ich bereits an früherer Stelle[2]) dargelegt habe, erfahren auch die Atome der schweren Elemente im elektrischen Feld eine axiale Einstellung in bezug auf die Achse des Feldes, und zwar stellen sie sich zum Teil anodisch ein, so daß ihr angeregtes Elektron auf der Anodenseite des Feldes liegt, und zum Teil kathodisch mit ihrem angeregten Elektron auf der Kathodenseite des Feldes. Jener Einstellung entspricht im linearen Effekt auf die Präzessionsbewegung des Elektrons eine Verschiebung der beeinflußten Linie nach längeren Wellen, dieser Einstellung eine Verschiebung nach kürzeren Wellen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob beide Einstellungen gleichzeitig gleich häufig vorkommen, oder ob die eine Einstellung an Häufigkeit über-

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **42**, 163–164, 1941.
2) J. Stark, Physik. Zeitschr. **42**, 45, 1941.

wiegt. Diese Frage kann durch den Vergleich der Intensitäten der zwei Dupletkomponenten der Linie beantwortet werden. Wie Foster[3]) und Ishida und Kamijima[4]) zeigten, werden die Paraheliumlinien $2P-3P=6632$, $2P-4P=4911$, $2P-5P=4383$ und $2P-6P=4141$ durch ein elektrisches Feld im Quereffekt in zwei Komponenten zerlegt. Von diesen hat durchgehend die Komponente größerer Wellenlänge, also die Linie der anodischen Einstellung eine 1,1–1,5mal größere Intensität als die Komponente kleinerer Wellenlänge, also als die Linie kathodischer Einstellung, wobei die zwei Linien durch den quadratischen Effekt nach kürzeren Wellen verschoben sind. Somit können wir folgern, daß bei diesen Beobachtungen die Zahl der anodischen Einstellungen diejenige der kathodischen um das 1,1–1,5fache überwog. Dabei ist bemerkenswert, daß sich diese Angabe auf die ruhende Intensität der Paraheliumlinien bezieht, insofern diese die bewegte Intensität in den *He*-Kanalstrahlen weit übertrifft.

Die gleiche Beobachtung machten Ishida und Kamijima an der Orthoheliumlinie $2p-5p=4046$ wenigstens an ihrer *se*-Schwingung. Sie wird in ein Duplet zerlegt, deren langwellige Komponente 1,1–1,5 intensiver als die kurzwellige Komponente ist; hierbei sind beide Komponenten durch den quadratischen Effekt nach längeren Wellen verschoben. Wir dürfen also folgern, daß auch die Orthoheliumatome im elektrischen Feld eine überwiegend anodische Einstellung erfahren.

Diese Erscheinung der überwiegend anodischen Einstellung der Heliumatome im elektrischen Feld mag in folgendem Vorgang ihren Grund haben. Infolge der Zusammenstöße von Kanalstrahlen mit begegnenden Heliumatomen treten an diesen im allgemeinen ebenso viele Elektronenlagen auf der Anoden- wie auf der Kathodenseite auf und bleiben zum Teil auf ihren Feldseiten infolge der Kreiselbewegung ihres angeregten Elektrons erhalten. Aber durch die Wirkung des elektrischen Feldes werden diejenigen Elektronen, die zwar auf der kathodischen Feldseite während des Zusammenstoßes, aber dicht neben der anodischen Feldseite kreiseln, auf die anodische Feldseite gerissen, so daß die Zahl der anodischen Einstellungen größer als diejenige der kathodischen wird. Mit zunehmender Feldstärke wächst wahrscheinlich die Zahl der anodisch eingestellten Atome auf Kosten der kathodisch eingestellten.

3) J. St. Foster, Phys. Rev. **23**, 667, 1924; Proc. Roy. Soc. **114**, 47, 1927; **117**, 137, 1927.

4) Y. Ishida und G. Kamijima, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **9**, 117, 1928.

Bei den oben angeführten Beobachtungen über Duplets von Heliumlinien im elektrischen Feld waren die angewandte Dispersion und Feldstärke so groß, daß die beiden Dupletlinien, die anodische und kathodische, getrennt erschienen. Bei kleinerer Dispersion überlagern sich die zwei Linien in einer einzigen. Dies dürfte bei denjenigen Heliumlinien ebenfalls zutreffen, bei welchen bis jetzt noch kein Liniendublet, sondern nur eine Verschiebung im quadratischen Effekt des elektrischen Feldes beobachtet wurde.

3. Intensitätsdissymmetrie von Heliumlinien in der Achse des elektrischen Feldes

Vor zwölf Jahren habe ich bei dem Vergleich der Intensitäten von *He*-Linien in den zwei entgegengesetzten Richtungen der Achse des elektrischen Feldes die damals außerordentlich merkwürdige Beobachtung gemacht, daß gewisse Ortholinien entgegen der Richtung des Feldes in größerer Intensität als in Richtung des Feldes zur Emission gebracht werden, und umgekehrt die Paralinie 5016 in der Feldrichtung intensiver als entgegengesetzt dazu emittiert wird. Diese Untersuchung war gewiß schwierig, aber bei den im spektrographisch günstigen Gebiet liegenden Linien $2s-3p=3889$, $2p-4s=4713$ und $2S-3P=5016$ konnte schon damals für mich kein Zweifel sein, daß die beobachtete Intensitätsdissymmetrie Wirklichkeit ist. Dabei ist zu erinnern, daß bei diesen Beobachtungen die ruhende Intensität der *He*-Linien in den Kanalstrahlen weitaus die bewegte Intensität überwog. Wir stehen also vor der Tatsache, daß im elektrischen Feld bei gewissen *He*-Linien die Emissionen in entgegengesetzten Richtungen der Feldachse (0° und 180° bzw. 45° und 135°) verschieden intensiv sind. So war in meinen Beobachtungen für die Linie 3889 das Verhältnis der Intensität in Richtung des Feldes zu derjenigen entgegengesetzt dazu 0,86, für die Linie 5016 in Richtung 45° zu derjenigen in Richtung 135° 1,13, beide Zahlen für eine Feldstärke von 80–107 kV/cm.

Bei der Deutung dieser Erscheinung haben wir uns an die oben festgestellte Tatsache zu erinnern, daß im elektrischen Feld die Zahl der anodischen Einstellungen diejenige der kathodischen im Verhältnis 1,1–1,5 überwiegt. Aber aus dieser Tatsache allein würde noch keine Dissymmetrie der Intensität folgen. Denn würden im elementaren Vorgang am einzelnen Atom in entgegengesetzte Richtungen gleich große Intensitäten emittiert werden, so würde sich auch bei

5) J. Stark, Ann. d. Phys. **4**, 607, 1930.

stark überwiegender einseitiger Einstellung Intensitätssymmetrie ergeben. Vielmehr wird genau wie im Fall der überwiegend einseitigen Einstellung der Kanalstrahlenatome infolge der Begegnungen mit Gasmolekülen insonderheit mit freien Elektronen gemäß der vorausgehenden Mitteilung auch bei der Emission im elektrischen Feld im elementaren Vorgang an einem Atom die Lichtenergie in Form eines Wirbels einseitig in eine einzige Richtung je nach Lage des magnetischen Moments des angeregten Elektrons emittiert, und zwar bei den Orthoheliumatomen vom Atominnern weg, bei den Paraheliumatomen auf das Atominnere zu. Da bei beiden Atomarten die anodische Einstellung überwiegt, so ist bei der einen Atomart die Strahlung des Atomhaufens entgegen der Feldrichtung (anodische Dupletkomponente), bei der anderen Atomart die Strahlung in Richtung des Feldes intensiver als die Strahlung der weniger zahlreichen Atome auf der anderen Feldseite (kathodische Dupletkomponente). Nur so erklärt sich, warum das Verhältnis der Intensitäten in den zwei entgegengesetzten Richtungen von der Ordnung des Verhältnisses der Zahl der anodischen Einstellungen zur Zahl der kathodischen bzw. deren reziproken Wert ist.

Die Erscheinung der Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission in der Achse des elektrischen Feldes ist somit ein neuer experimenteller Beweis für die grundlegende Tatsache des wirbelhaften Charakters der elementaren Lichtemission.

4. Intensitätsverhältnis der Wasserstoffdupletlinien im Quereffekt

Bei Stellung der Sehachse senkrecht zur Achse des elektrischen Feldes werden die Wasserstofflinien im allgemeinen in mehrere Linien durch das elektrische Feld zerlegt, die bis zu Feldstärken von ungefähr 120000 V/cm symmetrisch auf beiden Seiten der unzerlegten Linie angeordnet sind. Es entspricht also einer Linie auf der langwelligen Seite der unzerlegten Linie eine kurzwellige Linie von entgegengesetzt gleich großer Frequenzänderung. Dieses Linienduplet stellt die Zerlegung einer in der unzerlegten Linie enthaltenen Linie durch das Feld dar. Infolge der verschieden großen Zerlegung erscheinen darum die in der unzerlegten Wasserstofflinie enthaltenen Linien getrennt von einander.

Von Bedeutung ist das Intensitätsverhältnis in einem solchen Wasserstoffduplet im elektrischen Feld. Bei meinen ersten Beobachtungen ergab sich das Verhältnis der Intensität der langwelligen Komponente zu derjenigen der kurzwelligen für den Fall von gleicher Richtung von Feld und Kanalstrahlen größer als 1, für den Fall von entgegengesetzter Richtung von Feld und Kanalstrahlen kleiner als 1, und zwar im Quereffekt, also bei senkrechter Stellung von Sehachse und Feldachse. Ich vermutete damals, daß bei senkrechter Stellung von Feldachse und Geschwindigkeitsachse der Kanalstrahlen das Intensitätsverhältnis einer langwelligen Linienkomponente zu der entsprechenden kurzwelligen, also das Intensitätsverhältnis im Linienduplet gleich 1 wäre, und gab darum eine zeichnerische Darstellung der Intensitätsverhältnisse in dem Zerlegungsbild einer Wasserstofflinie, in welchem die Intensitäten der lang- und kurzwelligen Komponenten eines Zerlegungsduplets gleich groß waren. Meine Vermutung und Darstellung schien eine Bestätigung durch eine Beobachtung von Mark und Wierl[6]) zu erhalten, nach welcher wenigstens bei H_γ Intensitätssymmetrie im Quereffekt und bei senkrechter Stellung von Feld- und Kanalstrahlenachse vorhanden sein sollte. Indes waren diese Beobachtungen von Mark und Wierl überwiegend bei Feldstärken über 200000 V/cm ausgeführt, bei denen bereits die von Ritschl und mir[7]) näher untersuchte Ionisierung der angeregten Wasserstoffatome durch das starke Feld mitzuspielen beginnt. Spätere Beobachtungen von mir, Ritschl und Verleger[8]) haben ergeben, daß auch bei senkrechter Stellung von Feld- und Kanalstrahlenachse im Quereffekt für eine Feldstärke unter 200000 Volt die Intensitätsverteilung im Zerlegungsbild einer Wasserstofflinie im allgemeinen dissymmetrisch ist, und zwar ist im allgemeinen die Intensität der langwelligen Komponente eines Duplets größer als die kurzwellige. Dies ist aus der Fig. 6 unserer Veröffentlichung und aus der beigegebenen Tabelle nach der Tabelle 7 unserer Veröffentlichung zu ersehen. Diese Intensitätsdissymmetrie tritt nach unseren Beobachtungen bei senkrechter Stellung

Tabelle 1

Intensitätsdissymmetrie von H_γ im Querfeld-Abklingleuchten

Duplet	$\frac{\text{Intensität Komponente} - \Delta\nu}{\text{Intensität Komponente} + \Delta\nu}$
− 18/+ 18	1,16
− 15/+ 15	1,08
− 13/+ 13	1,12
− 10/+ 10	1,23

6) H. Mark und R. Wierl, Zeitschr. f. Phys. **53**, 538, 1929.
7) J. Stark und R. Ritschl, Physik. Zeitschr. **39**, 517, 1938.
8) J. Stark, R. Ritschl und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **39**, 511, 1938.

von Feld- und Kanalstrahlenachse und senkrechter Stellung von Feld- und Sehachse an der bewegten Intensität sowohl bei merklichem Druck des durchlaufenen Gases wie im Abklingleuchten, also bei sehr niedrigem Gasdruck auf. Ich vermute, daß sie auch am ruhenden Leuchten sich zeigt. Eine eingehende Untersuchung hierüber sowie über die Abhängigkeit der Erscheinung vom Gasdruck, von der Feldstärke und von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen wäre erwünscht.

Aus dem Überwiegen der Intensität der langwelligen Komponente eines Wasserstofflinienduplets im Quereffekt des elektrischen Feldes bei senkrechter Stellung von Feld- und Kanalstrahlenachse ist zu folgern, daß unter diesen Umständen die Zahl der anodischen Einstellungen der Wasserstoffatome (Elektron auf der anodischen Seite des Wasserstoffatoms) diejenige der kathodischen Einstellungen überwiegt. Es ist dies die gleiche Erscheinung, die wir bereits im Abschnitt 2 bei dem Heliumatom als eine Wirkung des elektrischen Feldes kennengelernt haben.

Diese Wirkung des elektrischen Feldes, die Vermehrung der anodischen Einstellungen von Atomen mit angeregten Elektronen, ist nicht bloß für den Fall der senkrechten Stellung von Feld- und Kanalstrahlenachse, sondern allgemein zu erwarten, also auch für den Fall, daß Feld- und Kanalstrahlenachse zusammenfallen. Nur überlagert sie sich in diesem Falle mit einer Wirkung, welche unabhängig von dem Vorhandensein eines elektrischen Feldes auftritt, nämlich mit der überwiegend einseitigen Ordnung der Kanalstrahlenatome infolge der Begegnung mit freien Elektronen, welche die Polarisation und Intensitätsdissymmetrie des Kanalstrahlenlichtes zur Folge hat. Wenn das elektrische Feld die gleiche Richtung wie die Kanalstrahlen hat, dann überlagern sich seine Wirkung der Vermehrung der anodischen Einstellungen und die Wirkung der überwiegend nach der Rückseite der Kanalstrahlen durch Begegnungen gesteuerten Elektronen mit gleichem Vorzeichen; die Intensitätsdissymmetrie zwischen den lang- und kurzwelligen Wasserstoffdupletkomponenten ist dann besonders groß. Wenn dagegen die Feldrichtung umgekehrt wird, dann sind die beiden einseitig gerichteten Wirkungen entgegengesetzt zueinander; je nach der Größe der beiden Wirkungen mag dann die Wirkung der Begegnungen überwiegen oder diejenige des elektrischen Feldes. Im ersten Fall kehrt sich die Intensitätsdissymmetrie der Wasserstoffduplets um, ohne indes ebenso groß wie im Falle der gleichgerichteten Überlagerung der zwei Wirkungen zu werden. Im zweiten Fall bleibt zwar das Überwiegen der Intensität der langwelligen (anodischen) Komponenten, ist aber viel schwächer wie im Falle der gleichgerichteten Überlagerung[9]).

Bei Werten der Feldstärke über 100000 V/cm tritt in zunehmendem Maße mit steigender Feldstärke die Erscheinung der Verminderung der Zahl der anodischen Einstellungen durch Ionisierung gemäß der Untersuchung von mir und Ritschl[10]) ins Spiel; bei Feldstärken über 200000 V/cm mag dann sogar die Zahl der kathodischen Einstellungen überwiegen. Ausgehend von kleiner Feldstärke dürfte also zunächst die Zahl der anodischen Einstellungen diejenige der kathodischen überwiegen, und zwar in zunehmendem Maße mit steigender Feldstärke, dann gleich der Zahl der kathodischen Einstellungen und bei weiter steigender Feldstärke kleiner als diese werden.

5. Intensitätsdissymmetrie der Wasserstoffdupletlinien in der Achse des elektrischen Feldes

Im Jahre 1929 machten Mark und Wierl[11]) und ich[12]) unabhängig voneinander die Beobachtung, daß im Längseffekt des elektrischen Feldes auf die Wasserstofflinie H_γ für die Emissionsrichtung in der Richtung des elektrischen Feldes die kurzwelligen Komponenten intensiver als die langwelligen Komponenten erscheinen. Da im Effekt des elektrischen Feldes bereits andere Dissymmetrien bekannt waren, so hatte jene Beobachtung zunächst nichts Aufregendes an sich. Aber ich verband schon damals die andere Beobachtung damit, daß für die Emissionsrichtung entgegen der Richtung des Feldes umgekehrt die langwelligen Komponenten intensiver als die kurzwelligen sind. Damit war die außerordentlich merkwürdige Erscheinung festgestellt, daß innerhalb derselben Achse, der Achse des elektrischen Feldes, die Lichtemissionen der Wasserstofflinien in die zwei entgegengesetzten Richtungen verschieden voneinander sind, indem für die eine Richtung die langwelligen, für die entgegengesetzte Richtung die kurzwelligen Linien der Wasserstoffduplets intensiver sind. Diese Erscheinung hielt ich für so wichtig, daß ich ihre Wirklichkeit durch eine eingehende Untersuchung an den

9) J. Stark, R. Ritschl und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **39**, 508, 1938.
10) J. Stark und R. Ritschl, Physik. Zeitschr. **39**, 517, 1938.
11) H. Mark und R. Wierl, Zeitschr. f. Phys. **57**, 494, 1929.
12) J. Stark, Naturwiss. **17**, 568, 983, 1929; Ann. d. Phys. **4**, 607, 1930.

Tabelle 2

Intensitätsverhältnisse $-\Delta n/+\Delta n$ bzw. $(+\Delta n/-\Delta n)$ für die Linie H_γ

$\frac{-\Delta n}{+\Delta n}$ bzw. $\left(\frac{+\Delta n}{-\Delta n}\right)$	Stark 60–117 kV/cm		Bomke 210 kV/cm	
	gleichlaufend zum Feld	gegenlaufend zum Feld	gleichlaufend zum Feld	gegenlaufend zum Feld
$\frac{-13}{+13}$ $\left(\frac{+13}{-13}\right)$	0,77 (1,29)	1,59	0,80 (1,23)	1,06
$\frac{-10}{+10}$ $\left(\frac{+10}{-10}\right)$	0,97 (1,03)	1,40	1,03 (0,98)	1,14

Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ und H_δ sicherstellte. Außerdem veranlaßte ich 1935 Herrn Bomke[13]) an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, diese auffallende Intensitätsdissymmetrie weiter zu untersuchen. Er bestätigte meine Beobachtungen, allerdings bei wesentlich höheren Feldstärken. Schon zuvor hatten Frerichs und Bomke[14]) die gleiche Intensitätsdissymmetrie im Längseffekt des elektrischen Feldes an der ultravioletten Wasserstofflinie 1025 festgestellt. An der Wirklichkeit der von mir entdeckten Intensitätsdissymmetrie in den zwei Richtungen der Achse des elektrischen Feldes kann also heute kein Zweifel mehr bestehen.

In der Tabelle 2 sind für die Linienduplets ± 13 und ± 10 die von mir und Bomke für eine Feldstärke von 60–117 kV/cm bzw. von 210 kV/cm gefundenen Intensitätsverhältnisse zusammengestellt.

Nach der auch heute noch herrschenden dogmatischen Auffassung von der Emission von Energie in alle Richtungen von seiten eines einzelnen Atoms ist die Wirklichkeit der Intensitätsdissymmetrie in den zwei Richtungen der Achse des elektrischen Feldes im Falle des Wasserstoffs ebenso unverständlich wie oben im Falle des Heliums. Auf Grund der Erkenntnisse, welche ich seit 1930 gewonnen habe, ist sie jedoch leicht zu deuten. Freilich mögen dem Fernerstehenden die nachstehenden Ausführungen über das gleichzeitige Auftreten und die Überlagerung der Linien des Ortho- und des Parawasserstoffs verwickelt oder gekünstelt erscheinen; er mag sich an die entscheidende Tatsache halten, daß das Intensitätsverhältnis der Linienkomponenten des Wasserstoffs in der Emission in Richtung des Feldes ein anderes ist als in der Emission gegen die Richtung des Feldes, eine Tatsache, aus der die Einseitigkeit der elementaren Emission ohne weiteres folgt.

Zunächst hat man sich die überwiegend anodische Einstellung der Wasserstoffatome im elektrischen Feld gemäß Abschnitt 4 vor Augen zu halten. Dieses Überwiegen ist bei der von mir gewählten Feldstärke (unter 100 kV/cm) stärker als bei der von Bomke angewandten Feldstärke (über 200 kV/cm). Bei einer so großen Feldstärke tritt nämlich bereits die Verminderung der Zahl der anodischen Einstellungen infolge der Ionisierung ins Spiel; aus diesem Grunde sei von der weiteren Besprechung der Zahlen Bomkes abgesehen.

Sodann hat man die Tatsache zu beachten, daß in den Kanalstrahlen die Wasserstoffatome in zwei isomeren Formen auftreten, einer Form, bei welcher der Nordpol des Oberflächenelektrons dem Atomkern zugewandt ist, und eine, bei der er die entgegengesetzte Richtung hat. Dabei ist die eine, die Orthoform, im allgemeinen zahlreicher. Beide Formen erfahren wohl die gleiche anodische und kathodische Einstellung im elektrischen Feld; in dieser Einstellung der zwei Formen gehen infolge der entgegengesetzten Richtungen der magnetischen Momente die Emissionen ebenfalls in entgegengesetzte Richtungen. Denn die Lichtemission von seiten eines einzelnen Atoms – dies ist die dritte grundlegende Erkenntnis – geht wirbelhaft nur in eine einzige Richtung. Dies lehrt ja auch die neue Intensitätsdissymmetrie. Denn wäre es nicht der Fall, so wäre eine Dissymmetrie der Emission unmöglich.

Zur Veranschaulichung der nachstehenden Überlegungen dient die Figur 1. In ihr gibt der

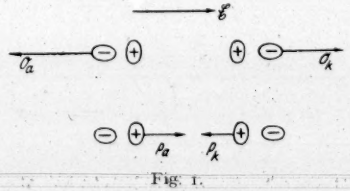

Fig. 1.

mit $\mathfrak{E}$ bezeichnete Pfeil die Richtung der Feldstärke an. Die obere Hälfte der Figur bezieht sich auf die H-Orthoatome, die untere Hälfte auf die H-Paraatome. O_a bzw. p_a ist die Emission der

13) H. Bomke, Physik. Zeitschr. **37**, 417, 1936.
14) R. Frerichs und H. Bomke, Physik. Zeitschrift **35**, 549, 1934.

anodisch eingestellten Orthoatome bzw. Paraatome, O_k bzw. p_k diejenige der kathodisch eingestellten Ortho- bzw. Paraatome. Gemäß der überwiegend anodischen Einstellung ist $O_a > O_k$ und $p_a > p_k$. Ferner ist infolge des zahlenmäßigen Überwiegens der Orthoform $O > p$. Die in Richtung des Feldes gestrahlte Gesamtenergie einer kathodischen Komponente der Orthoform O_k ist darum größer als die in die gleiche Richtung gestrahlte Energie p_a der entsprechenden anodischen Komponente der Paraform. Die Energie der entgegen dem Feld gestrahlten Energie O_a einer anodischen Komponente der Orthoform ist noch größer als die Energie p_k der entsprechenden kathodischen Komponente der Paraform. Es ist also $\frac{O_a}{p_k} > \frac{O_k}{p_a}$. Es sind demnach in der gleichlaufenden Strahlung die kathodischen Komponenten intensiver als die anodischen, dagegen in der zum Feld gegenlaufenden Strahlung umgekehrt die anodischen Komponenten intensiver als die kathodischen, und zudem ist das Intensitätsverhältnis der zweiten Komponenten größer als dasjenige der ersten Komponenten, genau wie es die Zahlen der Tabelle 2 zeigen.

6. Zusammenfassung

Wie aus dem Intensitätsverhältnis der lang- und kurzwelligen Komponente der Wasserstoff- und Heliumlinien gefolgert werden kann, sind die *H*- und *He*-Atome im elektrischen Feld axial eingestellt mit einem Überwiegen der Häufigkeit der anodischen über die kathodischen Einstellungen.

In der Achse des elektrischen Feldes besteht eine Dissymmetrie der Intensitäten der Lichtemission des Heliums und Wasserstoffs. Entgegen der Richtung des Feldes ist die Intensität der anodisch eingestellten Orthoatome größer als die Intensität der kathodisch eingestellten Orthoatome in Richtung des Feldes; umgekehrt ist in Richtung des Feldes die Intensität der anodisch eingestellten Paraatome größer als die Intensität der kathodisch eingestellten Paraatome entgegen der Richtung des Feldes.

Die Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission des Heliums und Wasserstoffs in der Achse des elektrischen Feldes ist ein neuer Beweis für den wirbelhaften Charakter der elementaren Emission von Lichtenergie in eine einzige Richtung.

Traunstein, Obb., Januar 1942

(Eingegangen 23. März 1942)

Dispersion von Ultrakurzwellen in polaren Flüssigkeiten mit mehreren Relaxationszeiten

Von Gerhard Klages

1. Einleitung

Zur Beschreibung der Dispersion und Absorption kurzer elektrischer Wellen in Dipolflüssigkeiten verwendet die Debyesche Theorie[1]) für die polare Molekel das Bild einer Kugel, die in einem Medium mit der makroskopischen Viskosität der betreffenden Flüssigkeit rotiert. Die dielektrische Relaxation kann dann durch eine einzige Größe, die Relaxationszeit τ, charakterisiert werden:

$$\tau = \frac{\varrho}{2kT},$$

wobei ϱ die Reibungsgröße für die Rotation einer Kugel vom Radius a in einem Medium mit der Viskosität η ist; nach Stokes $\varrho = 8\pi\eta a^3$. Mit dieser einen Relaxationszeit läßt sich die Orientierungspolarisation im Wechselfeld schreiben als:

$$P_\mu = \frac{4\pi}{3} N \frac{1}{3kT} \frac{\mu^2}{1 + i\omega\tau}$$

(μ elektrisches Moment, ω Kreisfrequenz, k Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur), woraus die komplexe Dielektrizitätskonstante bzw. die Debyeschen Größen ε' und ε'' ($\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$) als Funktion der Frequenz zu berechnen sind. Dispersionsmessungen an Alkoholen und Wasser[2]) schienen die Theorie im großen und ganzen zu bestätigen, so daß man aus ihnen Werte für den Molekülradius a berechnen konnte, die mit solchen, die mit Hilfe anderer Methoden gefunden waren, übereinstimmten. Insbesondere entsprachen auch bei diesen Substanzen die gefundenen Dispersionskurven den unter Annahme einer Relaxationszeit abgeleiteten Formeln.

Nun ist die Kugel sicher keine gute Näherung für die Gestalt der meisten organischen Moleküle, eine weitaus bessere ist schon das Ellipsoid. Die Brownsche Bewegung von Ellipsoiden und ihre Beeinflussung durch ein elektrisches Wechselfeld, wenn die Ellipsoide Träger eines elektrischen Dipols sind, hat Perrin[3]) theoretisch behandelt. Er findet, daß hierbei zur Beschreibung der dielektrischen Relaxation im all-

1) P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929.
2) a) S. Mizushima, Physik. Zeitschr. **28**, 418, 1927; b) M. v. Ardenne, O. Groß u. G. Otterbein, Physik. Zeitschr. **37**, 533, 1936; c) A. Esau u. G. Bätz, Physik. Zeitschr. **38**, 774, 1937.
3) F. Perrin, Journ. d. Phys. **5**, 497, 1934.

gemeinsten Fall drei verschiedene Relaxationszeiten τ_1, τ_2, τ_3, jede zugeordnet einer Achse des Ellipsoids, eingeführt werden müssen, so daß sich die Orientierungspolarisation P_μ schreibt:

$$P_\mu = \frac{4\pi}{3} N \frac{1}{3kT}\left[\frac{\mu_1^2}{1+i\omega\tau_1} + \frac{\mu_2^2}{1+i\omega\tau_2} + \frac{\mu_3^2}{1+i\omega\tau_3}\right],$$

wenn μ_1, μ_2, μ_3 die Komponenten des elektrischen Moments in Richtung der Ellipsoidachsen sind. Fällt das Moment in die Richtung einer Achse, so ist für die Orientierungspolarisation auch in diesem Fall nur eine Relaxationszeit maßgebend; eine qualitative Änderung der Dispersions- und Absorptionskurven gegenüber denen eines Kugelmoleküls tritt nicht auf, das Dispersionsgebiet verschiebt sich nur nach längeren Wellen, da die Relaxationszeit größer ist als bei einer Kugel gleichen Volumens[4]). Mehrere Relaxationszeiten auf Grund der ellipsoidförmigen Gestalt eines polaren Moleküls sind also immer nur dann zu erwarten, wenn das elektrische Moment schräg zu den Ellipsoidachsen steht.

Das Resultat von Perrin hat ebenso wie die Debyesche Theorie zur Voraussetzung, daß die intermolekularen Kräfte zwischen den einzelnen Dipolmolekülen zu vernachlässigen sind, d. h. es gilt in dieser Form nur für verdünnte Lösungen[5]). Das Auftreten mehrerer Relaxationszeiten läßt sich direkt nur aus Dispersions- und Absorptionskurven als Funktion der Wellenlänge zeigen, also nur dann, wenn man in einem großen Teil des Dispersionsgebietes die DK oder den Absorptionskoeffizienten kennt. Dieses Gebiet liegt aber im Falle von einigermaßen verdünnten Lösungen bei so kurzen Wellen, daß es nur sehr schwer experimentell zugänglich ist; Messungen sind darin wegen der sehr geringen DK-Unterschiede jedenfalls nicht mit der nötigen Genauigkeit durchzuführen. Man ist also auf Messungen in reinen Flüssigkeiten oder sehr konzentrierten Lösungen angewiesen. In diesen ist aber die freie Brownsche Rotationsbewegung durch die Flüssigkeitsstruktur gehemmt[6]), sodaß die Gesetze der verdünnten Lösung, die freie Rotationsbewegung voraussetzen, nicht einfach übertragen werden können. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung läßt sich nach Debye und Ramm[7]) so darstellen, daß der Dipol beim Herausdrehen aus einer langsam variierenden Vorzugsrichtung um den Winkel ϑ eine potentielle Energie $-E\cos\vartheta$ erhält. Ihr Einfluß auf die Relaxation hängt vom Verhältnis der Behinderungsenergie E zur thermischen Energie ab, die proportional kT ist. Wenn E groß gegen kT ist, so tritt eine Herabsetzung der Relaxationszeit um denselben Faktor ein, um den die Orientierungspolarisation der reinen Flüssigkeit gegenüber der der verdünnten Lösung herabgesetzt ist, d. h. die Form der Dispersionskurve ändert sich nicht. Ist E dagegen klein gegen kT, so ist die Relaxation in der reinen Flüssigkeit nicht mehr durch eine Relaxationszeit zu beschreiben.

Erhält man bei einer reinen Flüssigkeit also Dispersionskurven, die sich nicht durch eine Debye-Kurve mit einer Relaxationszeit annähern lassen, so kann der Grund sowohl in der geometrischen Form der Dipolmoleküle als auch in der Größe der Behinderungsenergie E, die nach Debye und Ramm auf Grund der Flüssigkeitsstruktur auftritt, zu suchen sein. Wenn das Molekül jedoch nicht starr ist, sondern eine frei drehbare polare Gruppe hat, so ist noch ein weiterer Punkt zu beachten. Eine theoretische Behandlung dieses Falles, die von A. Budó[8]) durchgeführt ist, zeigt, daß allgemein die Relaxation nur durch zwei Relaxationszeiten τ_1, τ_2 dargestellt werden kann, wobei τ_1 der Momentkomponente in Richtung der Drehachse der polaren Gruppe, τ_2 der Komponente senkrecht dazu zugeordnet ist[9]). Man erhält also immer nur dann wirklich zwei Relaxationszeiten, wenn das Moment schräg zur Drehachse liegt.

Bei den bisherigen experimentellen Untersuchungen über die dielektrische Relaxation werden schon öfter Anomalien in den gemessenen Dispersions- und Absorptionskurven gefunden, von denen die Verfasser auf das Vorhandensein mehrerer Relaxationszeiten schließen. So finden Girard und Abadie bei einer Allylalkohol-Hexanmischung[10]) zwei Maxima der Absorption, bei Glyzerin und Sorbit[11]) zwei

4) Für diesen Fall haben Budó, Fischer und Miyamoto den Einfluß der Molekülform auf die Relaxationszeit am Beispiel der chlorierten Antrachinone durch Dipolverlustmessungen bei längeren Wellen (4 m) experimentell bestätigt. (Physik. Zeitschr. **40**, 337, 1939.)

5) P. Debye, Physik. Zeitschr. **35**, 101, 1934.

6) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 1935.

7) P. Debye u. W. Ramm, Ann. d Phys. (5) **28**, 28, 1937.

8) A. Budó, Physik. Zeitschr. **39**, 706, 1938.

9) Experimentell ist dieser Einfluß der freien Drehbarkeit auf die Relaxation durch Vergleich des Dipolverlustes von Chlorbenzol und Benzylchlorid durch Fischer und Frank bewiesen worden (Physik. Zeitschr. **40**, 345, 1939).

10) P. Girard u. P. Abadie, Journ. d. Phys. **8**, 439, 1937.

11) P. Girard, Trans. Farad. Soc. **30**, 763, 1934.

Stufen in der Dispersionskurve und einen durchaus anormalen Verlauf der Absorption. Sie können aber bei derartig komplizierten Molekülen nichts über den Mechanismus, der zu diesen Anomalien führt, aussagen, sie vermuten lediglich einen Einfluß der Flüssigkeitsstruktur, da die gefundenen Anomalien temperaturabhängig zu sein scheinen. Wien und Schreck[12]) diskutieren das Auftreten zweier Relaxationszeiten und geben Messungen an sehr zähen Flüssigkeiten an. Die angegebenen Berechnungen entbehren aber der Allgemeinheit, da ein größenordnungsmäßiger Unterschied der beiden Relaxationszeiten vorausgesetzt wird, was z. B. bei Molekülen infolge ihrer geometrischen Form nicht zutrifft. Zudem ist eine sehr zähe Flüssigkeit wegen ihrer meist noch ungeklärten Struktur- und Reibungsverhältnisse ein ungeeignetes Objekt, detaillierte Aussagen über den Mechanismus der dielektrischen Relaxation zu machen. Luthi[13]) findet ebenso an Alkohollösungen in Shellöl zwei getrennte Dispersionsstufen, die er der Bildung von Komplexen mit verschiedenen Viskositäten zuschreibt.

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst geklärt werden, wie sich allgemein der Verlauf der Dispersionskurven gegenüber einer Debye-Kurve ändert, wenn die polaren Moleküle mehrere Relaxationszeiten haben. Danach soll in Flüssigkeiten mit möglichst einfachen polaren Molekülen, deren dielektrisches Verhalten im Sinne der Perrinschen oder Budóschen Theorie abschätzbar ist, die Dispersion von elektrischen Wellen gemessen und dabei das Auftreten von mehreren Relaxationszeiten untersucht werden. Nur wenn man so Beobachtungsmaterial über die Bedeutung der geometrischen Form und der Struktur der einzelnen polaren Moleküle für die Relaxation gesammelt hat und dazu den Einfluß mehrerer Relaxationszeiten auf die Dispersion kennt, wird man Anomalien der Dispersion bei sehr komplizierten Molekülen und bei komplexen und sehr zähen Flüssigkeitsgemischen deuten können, wo dann die Flüssigkeitsstruktur noch bisher nicht erfaßte Erscheinungen bewirken kann.

2. Theoretisches zur anomalen Dispersion mit zwei Relaxationszeiten

Haben die Moleküle einer polaren Flüssigkeit zwei Relaxationszeiten τ_1 und τ_2, von denen τ_1 der Momentkomponente μ_1, τ_2 der Komponente μ_2 zugeordnet ist, so schreibt sich die gesamte Molekularpolarisation im elektrischen Wechselfeld der Kreisfrequenz ω:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N\left[\alpha + \frac{1}{3kT}\left(\frac{\mu_1^2}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\mu_2^2}{1 + i\omega\tau_2}\right)\right] = \frac{4\pi}{3} N\alpha + P_\mu . \qquad (1)$$

Realisiert wird dieser Fall durch:

1. ellipsoidförmige Moleküle mit festem, schräg zu den Achsen liegendem Dipol,
2. Moleküle, die eine frei drehbare polare Gruppe haben, deren Dipol schräg zu ihrer Rotationsachse liegt,
3. eine Flüssigkeit, die zwei verschiedene Arten von polaren Molekeln mit verschiedenen Relaxationszeiten enthält. (Die Aufspaltung der Orientierungspolarisation P_μ in zwei Glieder erfolgt hier entsprechend der Anzahl der Moleküle jeder Art.)

Die Dielektrizitätskonstante ε in Gleichung (1) ist wegen der rechten Seite der Gleichung komplex. Debye setzt daher $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ und kann durch Trennung von Reellem und Imaginärem in Gleichung (1) ε' und ε'' für sich als Funktion von ω berechnen, wobei $\varepsilon'(\omega)$ die Dispersion, $\varepsilon''(\omega)$ die Absorption darstellt. Wir wollen dieselbe Rechnung für unseren Fall durchführen, und zwar betrachten wir zunächst den Spezialfall zweier sehr verschiedener Relaxationszeiten, der eine sehr einfache und anschauliche Behandlungsweise erlaubt.

I. $\tau_1 \gg \tau_2$

a) Im Gebiet längerer Wellen ($\omega\tau_1 \approx 1$) wird $\omega\tau_2$ sehr klein, was zur Folge hat, daß der damit behaftete dritte Ausdruck in der Molekularpolarisation konstant ist, d. h. noch nichts zur anomalen Dispersion beiträgt. Bezeichnet man mit P_2 die Molekularpolarisation ohne den Orientierungsanteil der Momentkomponente μ_1, so ist:

$$P_2 = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha + \frac{\mu_2^2}{3kT}\right) = \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}\cdot\frac{M}{\varrho} ,$$

wobei ε_2 die zu P_2 gehörende reelle „Teildielektrizitätskonstante" ist. Es bleibt dann in Gleichung (1) nur ein frequenzabhängiges Glied, nämlich $\frac{\mu_1^2}{1 + i\omega\tau_1}$ stehen, so daß wir in dem betrachteten Wellengebiet den Fall einer Relaxationszeit haben. Dort sinkt also die Polarisation von ihrem statischen Wert P_0 auf P_2, die

12) M. Wien u. C. Schreck, Physik. Zeitschr. **37**, 155, 1936.
13) R. Luthi, Helv. Phys. Act. **6**, 139, 1933.

DK fällt vom statischen Wert ε_0 auf ε_2 ab. Der Dispersionsverlauf läßt sich durch eine Debye-Kurve mit der Relaxationszeit τ_1 beschreiben, dasselbe gilt für die Absorptionsgröße ε''. Die Flüssigkeit verhält sich so, als ob sie eine optische DK ε_2 und eine Relaxationszeit τ_1 hätte.

b) Bei kürzeren Wellen ($\omega\tau_2 \approx 1$) ist $\omega\tau_1$ sehr groß, d. h. der Orientierungsanteil der Komponente τ_1 ist zu vernachlässigen, als Molekularpolarisation bleibt nur noch:

$$P = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha + \frac{1}{3kT}\frac{\mu_2^2}{1 + i\omega\tau_2}\right).$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie die entsprechende in a). In diesem kurzwelligeren Gebiet findet daher ein erneutes Absinken der Polarisation bzw. der DK von den beschriebenen Werten P_2, ε_2 zu den optischen P_∞, ε_∞ statt, bestimmt durch die Relaxationszeit τ_2.

Im ganzen ist es in diesem Fall also möglich, die Dispersions- und Absorptionsgrößen als eine Summe von zwei Gliedern zu schreiben, von denen jedes die gewöhnliche Debye-Form hat; das eine beschreibt ein Gebiet anomaler Dispersion und Absorption bei langen Wellen, gegeben durch die größere der beiden Relaxationszeiten, das andere eins bei kürzeren, gegeben durch die kleinere.

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_2}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_2 + 2}\right)^2 \omega^2\tau_1^2} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty}{1 + \left(\frac{\varepsilon_2 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2 \omega^2\tau_2^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2)\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_2 + 2}\omega\tau_1}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_2 + 2}\right)^2 \omega^2\tau_1^2} + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty)\frac{\varepsilon_2 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\omega\tau_2}{1 + \left(\frac{\varepsilon_2 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2 \omega^2\tau_2^2}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

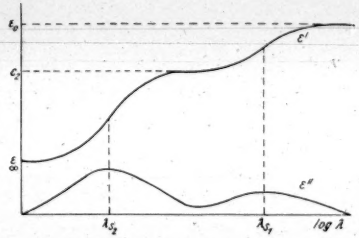

Fig. 1. Dispersions- und Absorptionskurve bei zwei sehr weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten.

Die Formeln (2) werden durch die Kurven der Fig. 1 veranschaulicht, in denen die Dispersion zwei getrennte Stufen, die Absorption zwei Maxima hat.

II. Allgemein

Im allgemeinen Fall, wenn τ_1 und τ_2 nicht größenordnungsmäßig verschieden sind, läßt sich eine Aufspaltung in zwei Dispersionsgebiete wie in dem eben behandelten Grenzfall nicht durchführen.

Wir wollen hier zunächst formal setzen:

$$P = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha + \frac{1}{3kT}\left[\frac{\mu_1^2}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\mu_2^2}{1 + i\omega\tau_2}\right]\right) = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha + \frac{1}{3kT}\frac{\bar{\mu}^2}{1 + i\omega\bar{\tau}}\right). \quad (3)$$

Die so eingeführten formalen Größen $\bar{\mu}$ (wirksames elektrisches Moment) und $\bar{\tau}$ (wirksame Relaxationszeit) sind dann Funktionen der Frequenz, die sich durch Trennung von Reellem und Imaginärem in obiger Gleichung leicht berechnen lassen.

a) Wirksame Relaxationszeit $\bar{\tau}$.

Wenn folgende Abkürzungen und Bezeichnungen eingeführt werden:

$$\frac{\mu_1^2}{\mu_1^2 + \mu_2^2} = \alpha^2; \qquad \frac{\mu_2^2}{\mu_1^2 + \mu_2^2} = \beta^2;$$

Langwellenrelaxationszeit: $\tau_L = \tau_1\alpha^2 + \tau_2\beta^2$;

Kurzwellenrelaxationszeit: $\tau_K = \dfrac{\tau_2\tau_1\beta^2 + \tau_2\alpha^2}{\tau_1\beta^2 + \tau_2\alpha^2}$,

so ergibt sich die Frequenzabhängigkeit von $\bar{\tau}$ als

$$\bar{\tau} = \tau_K + \frac{\tau_L - \tau_K}{1 + \omega^2[\tau_1^2\beta^2 + \tau_2^2\alpha^2]}. \quad (4)$$

$\bar{\tau}$ sinkt also in Form einer Debye-Kurve von einem Wert τ_L zu einem τ_K ab mit einer Sprungwellenlänge[14] $\left(\bar{\tau} = \dfrac{\tau_L - \tau_K}{2}\right.$ für $\left.\lambda = \lambda_S'\right)$

$$\lambda_S' = 2\pi c\sqrt{\tau_1^2\beta^2 + \tau_2^2\alpha^2}$$

14) Als Sprungwellenlänge λ_S einer Debye-Kurve wird nach dem Vorschlag von M. Wien die Wellenlänge bezeichnet, bei der die DK um die Hälfte der Differenz $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ abgefallen ist und wo die Größe ε'' gleichzeitig ein Maximum hat.

Die Langwellenrelaxationszeit τ_L ergibt sich experimentell aus Messungen des dielektrischen Verlustes bei langen Wellen ($\omega^2[\tau_1^2\beta^2+\tau_2^2\alpha^2] \ll 1$)[15]) und ebenfalls aus Dispersionsmessungen am langwelligen Ende der Dispersionskurve[16]). Die Kurzwellenrelaxationszeit τ_K ergäbe sich aus entsprechenden Messungen am kurzwelligen Ende des Gebietes anomaler Dispersion ($\omega^2[\tau_1^2\beta^2+\tau_2^2\alpha^2] \gg 1$), die aber mit elektrischen Methoden sehr schwer ausführbar sind, da es sich dabei um Wellenlängen von der Größenordnung 1 cm handelt.

b) Wirksames elektrisches Moment $\bar{\mu}$.

Hier ergibt sich:

$$\bar{\mu}^2 = \mu'^2 + \frac{\mu^2-\mu'^2}{1+\omega^2[\tau_1^2\beta^2+\tau_2^2\alpha^2]}, \qquad (5)$$

wenn die Abkürzungen eingeführt sind:

$$\mu^2 = \mu_1^2+\mu_2^2; \quad \mu'^2 = \mu^2\left(1-\frac{\alpha^2\beta^2(\tau_1-\tau_2)^2}{\tau_1^2\beta^2+\tau_2^2\alpha^2}\right).$$

Für das wirksame elektrische Moment gilt demnach dasselbe wie für die wirksame Relaxationszeit. Es sinkt im Dispersionsgebiet von dem Wert μ zu einem verkleinerten μ' in Form einer Debye-Kurve ab.

Im Falle einer Relaxationszeit eliminiert man nun aus der Gleichung für die gesamte Molekularpolarisation [bei uns Gleichung (1)] das elektrische Moment, indem man die Beziehung ausnutzt:

$$\left(\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2}-\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\right)\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3}N\frac{\mu^2}{3kT} \qquad (6)$$

und erhält dann die Größen ε' und ε'' als Funktion von ε_0, ε_∞ und $\omega\tau$, nämlich:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{1+\left(\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2\omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\omega\tau}{1+\left(\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2\omega^2\tau^2}.$$

Es liegt nun nahe, in dem hier behandelten Fall eine entsprechende Größe $\bar{\varepsilon}_0$ einzuführen durch den Ansatz

$$\left(\frac{\bar{\varepsilon}_0-1}{\bar{\varepsilon}_0+2}-\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\right)\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3}N\frac{\bar{\mu}^2}{3kT},$$

in der Erwartung, daß diese jetzt frequenzabhängige Größe $\bar{\varepsilon}_0$ formal dieselbe Rolle spielen wird wie die statische DK im Falle einer Relaxationszeit: Die Frequenzabhängigkeit von $\bar{\varepsilon}_0$ ergibt sich dann als:

$$\bar{\varepsilon}_0+2 = (\varepsilon_0'+2)+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_0'}{1+\omega^2X}. \qquad (7)$$

ε_0 ist dabei die bei langen Wellen gemessene statische DK, ε_0' ist der Wert einer formalen statischen DK, die durch die Beziehung (6) mit dem elektrischen Moment μ' verküpft ist, und zwar ergibt sich:

$$\varepsilon_0'+2 = \frac{\varepsilon_\infty+2}{1-p\mu^2\left(1-\frac{\alpha^2\beta^2(\tau_1-\tau_2)^2}{\tau_1^2\beta^2+\tau_2^2\alpha^2}\right)}.$$

Dabei sind die Abkürzungen benutzt:

$$p = \frac{4\pi}{27kT}N\frac{\varrho}{m}(\varepsilon_\infty+2)$$

$$X = \tau_1^2\beta^2+\tau_2^2\alpha^2+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty+2}\alpha^2\beta^2(\tau_1-\tau_2)^2.$$

Demnach gilt für $\bar{\varepsilon}_0$ dasselbe wie auch für $\bar{\mu}$ und $\bar{\tau}$. Nur ist die Sprungwellenlänge $\lambda_s^{(\bar{\varepsilon}_0)} = 2\pi c\sqrt{X}$ nach längeren Wellen verschoben.

Mit $\bar{\varepsilon}_0$ und $\bar{\tau}$ wird dann der Fall zweier Relaxationszeiten allgemein dargestellt durch die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{\bar{\varepsilon}_0-\varepsilon_\infty}{1+\left(\frac{\bar{\varepsilon}_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2\omega^2\bar{\tau}^2} && \varepsilon_0' \leqq \bar{\varepsilon}_0 \leqq \varepsilon_0 \\ \varepsilon'' &= \frac{(\bar{\varepsilon}_0-\varepsilon_\infty)\left(\frac{\bar{\varepsilon}_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)\omega\bar{\tau}}{1+\left(\frac{\bar{\varepsilon}_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2\omega^2\bar{\tau}^2} && \tau_K \leqq \bar{\tau} \leqq \tau_L \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

die also formal mit den Gleichungen für den Fall einer Relaxationszeit identisch sind.

Den Verlauf der Kurven kann man approximieren durch zwei Grenzkurven, die aus den Gleichungen (8) durch Einsetzen der Extremwerte von $\bar{\varepsilon}_0$ und $\bar{\tau}$ hervorgehen: Bei langen Wellen ist der Verlauf von ε' und ε'' bestimmt durch die Langwellenrelaxationszeit τ_L und die statische DK ε_0, bei kurzen Wellen durch die Kurzwellenrelaxationszeit τ_K und die oben definierte verminderte „statische" DK ε_0'. Im Zwischengebiet findet ein stetiger Übergang zwischen beiden Grenzkurven statt. In Fig. 2 sind derartige Kurven gezeichnet, die unter Zugrundelegung eines Verhältnisses der Relaxationszeiten 1:2,3 berechnet sind. Es zeigt sich dabei, daß, wenn die Relaxationszeiten nicht extrem weit auseinanderliegen, nicht zwei Maxima der Absorption, sondern nur ein verbreitertes und unsymmetrisches auftritt und daß ferner die Dispersionskurve nicht gewellt ist, sondern nur

15) E. Fischer, Physik. Zeitschr. **40**, 645, 1939.
16) E. Fischer u. G. Klages, Physik. Zeitschr. **40**, 721, 1939.

flacher verläuft. Als gestrichelte Kurven sind die der Langwellenrelaxationszeit entsprechenden eingezeichnet, Kurven, wie man sie nach Verlustmessungen bei langen Wellen extrapolieren würde. Die Differenz beträgt in dem angenommenen Fall maximal 10 Proz. Ein zweimaliger

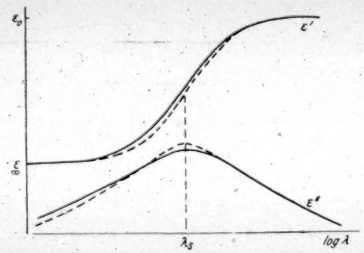

Fig. 2. Verlauf der Dispersion und Absorption bei ellipsoidförmigen Molekülen, deren Relaxationszeiten sich wie 1:2,3 verhalten.

Abfall der DK an den Stellen, die durch die gegebenen Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 nach der Beziehung $\lambda_S = 2\pi c \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \cdot \tau$ als Sprungwellenlängen (Maximum der Absorption) bestimmt wären, findet nicht statt. Eine Additivität zwischen zwei einzelnen Dispersionskurven, wie im Grenzfall I, existiert allgemein nicht. Die Molekularpolarisation läßt sich zwar immer als Summe zweier Glieder schreiben, von denen das eine nur durch μ_1 und τ_1, das andere nur durch μ_2 und τ_2 bestimmt ist. Das gilt hingegen nicht mehr für die komplexe DK ε und deren Bestandteile ε' und ε'', weil ε nicht eine einfache lineare Funktion der Molekularpolarisation ist.

3. Experimentelles

Das gestellte Problem und die verwendeten organischen Flüssigkeiten erforderten Dispersionsmessungen im Gebiet von etwa 10 cm bis 2 m Wellenlänge. Da die Untersuchungssubstanzen nur in sehr kleiner Menge vorhanden waren, konnten die optische[2c]) und auch die 1. Drudesche Methode[2b]) nicht angewandt werden. Zudem sind beide Methoden für Meterwellen wegen der dann erforderlichen sehr großen Dimensionen der Apparatur von vorherein ungeeignet. Es wurde daher die 2. Drudesche Methode in einer Anordnung ähnlich der von Potapenko[17]) benutzt. Zur Steigerung der Genauigkeit besonders bei den kürzeren Wellen mußten aber an Stelle von Absolutmessungen wie bei Potapenko Relativmessungen mit Hilfe von Eichflüssigkeiten durchgeführt werden.

Apparatur

Den grundsätzlichen Aufbau der Apparatur zeigt Fig. 3. Als Sender S wurden Telefunken-Magnetron-Röhren MV 50 mit einem Wellenbereich von 36–150 cm und einige Spezial-Magnetron-Röhren der DVL. mit Bereichen von 8–18 cm verwendet. Bei beiden Röhrentypen bewährte sich als Anodenspannungsquelle ein Doppelweggleichrichter mit Transformator von primär 500 Hz 220 Volt auf sekundär 2200 Volt. Die Gleichspannung wurde durch 5 Stabilivolt-Glimmröhren 280/80 Z mit 5 Eisen-Wasserstoffwiderständen stabilisiert, so daß gut konstante Spannungen bis 1400 Volt bei 50 mA Anodenstrom erhalten wurden.

An den Senderkreis I, der aus einem Messingbügel mit Posaunenauszug zur Abstimmung be-

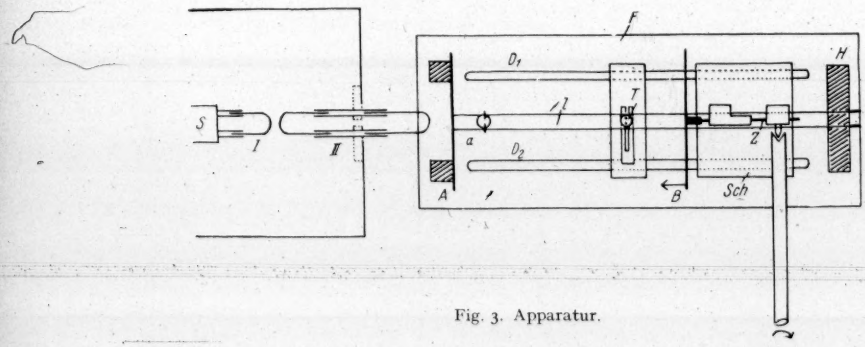

Fig. 3. Apparatur.

17) G. Potapenko, Zeitschr. f. Phys. **20**, 21, 1923; E. Keutner u. G. Potapenko, Physik. Zeitschr. **40**, 100, 1939.

stand, war ein Zwischenkreis II ebenfalls mit zwei Posaunenauszügen ziemlich lose angekoppelt. Sender und Zwischenkreis waren in einem fahrbaren Holzgestell montiert und nach allen Seiten durch Aluminiumplatten abgeschirmt. Die vordere Platte hatte zur Durchführung des Zwischenkreises eine Öffnung von 3 cm Breite und 4 cm Höhe, an der derselbe mittels Trolitulstäbchen gehaltert war.

Das Meßsystem war auf einer 2 m langen Grundplatte F aus Holz fest montiert. Die Lecherdrähte l, Messingdrähte von 1 mm Durchmesser, waren in einem Abstand von 1,5 cm zwischen der Holzplatte H und der Platte A verspannt und durch Spannschrauben nachstellbar. Eine Reinigung mit feinster Schmirgelleinwand vor jeder Meßreihe genügte, um Kontaktschwierigkeiten zu beseitigen. Die Brücken A und B waren Messingplatten von 3 mm Stärke und 10 cm Durchmesser; A war durch zwei Holzstreben fest mit der Grundplatte verbunden, B befand sich auf einem Aluminiumschlitten Sch, der auf zwei Durbaxschienen D_1 D_2 grob verschiebbar war. Die Feineinstellung der Platte B bei festgestelltem Schlitten erfolgte mittels einer Zahnstange Z und eines Zahnrades, das aus einer Entfernung von gut 2 m mit einer Durbaxstange bedient werden konnte. Die Ablesung der Einstellung erfolgte mit Hilfe eines Fernrohres vom Meßplatz aus auf einer Millimeterskala mit 1/50 Nonius. Zur Ankopplung des Meßsystems an den Zwischenkreis II hatte die Platte A über den Lecherdrähten ein Fenster von 2,5 · 1,5 cm. Die Ankopplung war induktiv und konnte durch Verschieben des ganzen Sendergestells variiert werden. Die induktive Kopplung hat gegenüber der Ohmschen von Potapenko den Vorteil einer bequemeren Handhabung in der Abstimmung des Zwischenkreises bei dem großen zu überstreichenden Wellengebiet.

Zur Messung der Hochfrequenz wurde ein kapazitiv angekoppelter, erschütterungsfreier Silizium-Wolfram-Detektor T der DVL.[18]) verwendet, der unterhalb der Drähte auf einem auf den Durbaxschienen laufenden Holzschlitten befestigt war. Die Detektorankopplung wurde so gewählt, daß die kapazitive Rückwirkung auf die Lage der Resonanzkurve unter 0,1 mm blieb.

Um symmetrische Resonanzkurven zu erhalten, die Voraussetzung für richtige Resultate sind, muß alle „wilde" Strahlung vom Meßsystem und vom Detektor nebst Zuleitungen ferngehalten werden. Durch die beschriebene Senderabschirmung, möglichst geringe Ausführung des Zwischenkreises aus dem Sendergehäuse und Benutzung von abgeschirmten Leitungen zwischen Detektor und Meßinstrument gelang dies so weit, daß die Unsymmetrie der Kurven nach Kessenich[19]) unter 5 Proz. blieb. Da jegliches Metall in der Nähe des Lechersystems vermieden war, konnte die Wellenausbreitung zwischen den beiden Brücken als ungehindert betrachtet werden.

Die Untersuchungsflüssigkeit wurde in einen Flüssigkeitskondensator (Fig. 4) vom Radius

Fig. 4. Flüssigkeitskondensator.

0,6 cm gefüllt, der zur bequemen Reinigung unten eine mit einem Schliff verschlossene Öffnung hatte. Die obere Öffnung wurde durch einen Kork verschlossen und mit Paraffin gut abgedichtet. Als Elektroden waren zwei Platindrähtchen von 0,2 mm Durchmesser eingeschmolzen, deren Spitzen innen einen Abstand von 2 mm hatten. Das Glasköbchen befand sich bei der Messung in Höhe der Lecherdrähte.

Meßmethode

Das Lechersystem ist bekanntlich in Resonanz, wenn der Abstand der Brücken ein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge λ beträgt. Es entstehen dann im System stehende Wellen derart, daß regelmäßig im Abstand $\frac{\lambda}{2}$, gemessen von der ersten Brücke, Strombäuche, dazwischen um $\frac{\lambda}{4}$ verschoben Spannungsbäuche liegen. Bei uns schwang das System, solange dies die Wellenlänge zuließ, in λ, der Detektor stand

18) J. Rottgardt, Zeitschr. f. techn. Phys. **19**, 262, 1938

19) W. Kessenich, Ann. d. Phys. **2**, 445, 1929.

im zweiten Spannungsbauch, d. h. im Abstand $\frac{3}{4}\lambda$ von der Platte A, um möglichst weit vom Zwischenkreis II entfernt zu sein. Es wurde dann zunächst die Resonanzkurve durch Verschieben der Brücke B aufgenommen. Darauf wurde der Kondensator in das System eingehängt und seine Entfernung a von der Brücke A mit Messingplättchen eingestellt, deren Länge mit einem Komparator auf $^1/_{100}$ mm bestimmt war. Die Entfernung a hatte damit keinen ins Gewicht fallenden Fehler. Die jetzt gemessene Resonanzkurve liegt an einer anderen Stelle als die ohne Kondensator, da dieser eine Verstimmung des Systems bedeutet. Die Differenz der beiden Resonanzlagen (Maximum der Resonanzkurve) ist die „Verkürzung d". Die Messungen wurden für jede Substanz und Wellenlänge bei 3–4 Entfernungen a in der Größenordnung $0{,}1$–$0{,}3\,\lambda$ ausgeführt, die Werte d aus 3 Messungen beim selben a gemittelt. d zeigte dabei einen mittleren Fehler von 0,02 mm. Die relative Genauigkeit von d steigt mit wachsendem a; da damit bei absorbierenden Flüssigkeiten aber auch die Dämpfung wächst, kann bei diesen meistens nur bei sehr kleinem a eine Messung ausgeführt werden. Bei Eichflüssigkeiten hingegen kann a größer genommen werden, was den Fehler von d verkleinert.

Bei Resonanz entspricht die Länge des Meßsystems nicht genau einer Wellenlänge, sondern ist etwas verkleinert durch die Brückenverkürzung α, die davon herrührt, daß die Brücken nicht ideal leitend sind. Der Spannungsknoten, von dem die Entfernung a zu messen ist, liegt dann um $\frac{\alpha}{2}$ hinter der Brücke A, wenn man annimmt, daß die Brückenverkürzung für beide Brücken dieselbe ist, was wegen ihrer Gleichheit ziemlich gut erfüllt sein wird. α wurde bestimmt, indem bei Resonanzeinstellung der Abstand der Brücken mittels kalibrierter Plättchen gemessen und mit der Wellenlänge verglichen wurde, und dann der Wert von a mit $\frac{\alpha}{2}$ korrigiert. Auf die Größe von d hat α keinen Einfluß.

Für jede Substanz und Wellenlänge wurde dann der Coolidge-Drudesche Ausdruck[20]

$$p = \frac{\pi d}{\sin\frac{2\pi}{\lambda}a \cdot \sin\frac{2\pi}{\lambda}(a+d)} \qquad (1)$$

berechnet, der nach Coolidge proportional der DK der Kondensatorflüssigkeit sein soll:

$$p = c\,(K_0 + \varepsilon K), \qquad (2)$$

wobei K_0 die Ballastkapazität, K die Wirkkapazität des Flüssigkeitskondensators und c ein Faktor ist, der nur von den speziellen Eigenschaften des verwendeten Lechersystems abhängt. Die Formel (2) stellt aber nur eine Näherung für nicht absorbierende Substanzen und für lange Wellen dar.

Für kurze Wellen ist zunächst einmal zu berücksichtigen, daß an der Glaswand des Kondensators eine Reflexion der Wellen eintritt. Nach Romanow[21] ist ein derartiges Glaskölbchen äquivalent einer planparallelen Schicht eines Stoffes mit der $DK < 1$, die eine konstante Verlängerung des Systems bewirkt, welche unabhängig von der Einstellung des Kondensators ist. Infolge dieser konstanten Verlängerung ist p nicht konstant, sondern steigt mit a etwas an. Eine merkliche Abweichung tritt jedoch nur bei kleinem a auf. Sind wegen hoher Absorption der Flüssigkeit nur Messungen bei kleinem a möglich, so kann man aus zwei Werten $p\,(a)$ die Korrektion ausrechnen und an p anbringen. Man verringert diese Korrektion, wenn man den Kondensatorkolben nicht in Höhe der Lecherdrähte, sondern tiefer hängen läßt. Dann müssen aber die Zuführungsdrähte als Lechersystem betrachtet werden, was die angegebenen Formeln stark kompliziert[22]. In der ursprünglichen Drudeschen Anordnung und in der von Girard und Abadié[23] benutzten, die den Kondensator an die Stelle der Brücke B setzen, tritt diese störende Reflexion nicht auf. Letztere Anordnung ist aber für ein größeres Wellengebiet schwerer zu handhaben und hat den Nachteil, daß man nicht durch mehrere Einstellungen des Kondensators im System p mit größerer Genauigkeit bestimmen kann.

Zweitens berücksichtigt die einfache Formel nicht, daß der Kondensator nicht nur eine reine Kapazität ist, sondern auch eine Selbstinduktion darstellt, die sich mit steigender Frequenz immer stärker bemerkbar machen muß[24]. Man setzt zur Ableitung der Gleichung (2) den Gesamtleitwert des Kondensators gleich $\sigma_c = j\omega C + \sigma'$ (C Kapazität des Kondensators, σ' Dipolleitfähigkeit, j imaginäre Einheit); nach

20) W. D. Coolidge, Ann. d. Phys. **69**, 134, 1899.

21) I. W. Romanow, Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion **9**, 362, 1936.

22) I. W. Romanow, Journ. exper. theor. Phys. (russ.) **8**, 328, 1938.

23) P. Girard u. P. Abadie, Journ. d. Phys. **6**, 295, 1935.

24) R. King, Phil. Mag. (7) **25**, 339, 1938.

King ist zu setzen unter Berücksichtigung des Skineffektes

$$\sigma_c = j\omega \frac{C_0}{1-\omega^2 L_0 C_0} + \frac{\sigma'}{1+\frac{1}{2}\left(\frac{\pi\sqrt{\varepsilon}\, r}{\lambda}\right)^3}$$

(C_0, L_0 statische Kapazität und Selbstinduktion des Kondensators, r Radius der Kondensatorplatten). Wesentlichen Einfluß hat nur die Korrektur des ersten Gliedes, da r in unserem Fall sehr klein ist. Die Gleichung (2) wird mit diesem Ansatz

$$p = c\,\frac{K_0 + \varepsilon K}{1-\omega^2 L\,(K_0+\varepsilon K)}, \qquad (3)$$

was sich in erster Näherung darstellen läßt als:

$$p = c\left[K_0 + \omega^2 L K_0^2 + \varepsilon\,(K + 2\,\omega^2 L K K_0) + \varepsilon^2 \omega^2 L K^2\right]. \qquad (4)$$

Bei höheren Frequenzen existiert also kein linearer Zusammenhang mehr zwischen der Größe p und der DK, sondern ein quadratischer, dessen Koeffizienten noch frequenzabhängig sind. Experimentell zeigt sich dieser Effekt dadurch, daß die aus dem Gesetz (2) berechneten Größen K_0 und K mit der Frequenz ansteigen bis etwa $\lambda = 30$ cm. Bei noch höheren Frequenzen sind die Abweichungen von der Linearität dann schon so groß, daß K nach Gleichung (2) nicht mehr zu berechnen ist. Allgemein ist zu sagen, daß unterhalb etwa 30 cm absolute Messungen nach der 2. Drudeschen Methode mit Hilfe der Formeln von Coolidge und Romanow nicht durchführbar sind wegen der Ungenauigkeit, die durch die Selbstinduktion des Kondensators entsteht.

Als dritter Punkt wäre folgender zu erwähnen: Hat die Flüssigkeit im Kondensator eine Absorption, so ändert diese die Verkürzung d gegenüber der einer nicht absorbierenden Flüssigkeit.

Nach Romanow[22]) erhält p in erster Näherung einen Summanden, der proportional dem Quadrat der Zunahme des log. Dekrements ist. Da wir bei den Messungen nicht sehr stark absorbierende Substanzen haben, erweist sich die Korrektion als unwesentlich und ist daher bei der Auswertung der Messungen nicht berücksichtigt worden.

Als Eichsubstanzen muß man solche wählen, deren Dispersion in dem genannten Wellengebiet noch nicht merklich ist. Benutzt wurden Luft, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Benzol-Azeton-Mischungen, deren DK mit einem Dielkometer von Haardt & Co., Düsseldorf, bestimmt war. Aus diesen Messungen wurden Eichkurven (p, ε) aufgestellt, die für die einzelnen Wellenlängen aus den eben besprochenen Gründen nicht zusammenfielen, sondern mit steigender Frequenz steiler wurden und unter 30 cm keine Geraden mehr darstellten.

Für die Untersuchungssubstanzen wurden dieselben Messungen durchgeführt und der Wert von ε' aus den aufgestellten Eichkurven entnommen. Zwischen $\varepsilon = 2$ und $\varepsilon = 10$ zeigte die so gemessene DK einen mittleren Fehler von etwa 2 Proz.

4. Meßergebnisse und theoretische Diskussion

Zum experimentellen Nachweis des Auftretens zweier Relaxationszeiten auf Grund der Molekülform braucht man polare Moleküle, die möglichst langgestreckt sind, damit ihr Achsenverhältnis möglichst stark von 1 verschieden wird und die beiden auftretenden Relaxationszeiten weit auseinanderliegen. Um zu erreichen, daß die Rotationen des Moleküls theoretisch übersehbar bleiben, muß als zweites eine definierte Form, die durch ein Ellipsoid anzunähern ist, verlangt werden. Die Relaxationszeiten müssen ferner so groß sein, daß das Dispersionsgebiet bei Wellenlängen liegt, bei denen noch DK-Messungen ausgeführt werden können, eine Forderung, die sehr leicht bewegliche Flüssigkeiten von vornherein ausschließt. Da die Messungen schließlich, wie schon in der Einleitung betont, an reinen Flüssigkeiten ausgeführt werden müssen, muß die Substanz bei erreichbaren Temperaturen, möglichst bei Zimmertemperatur, noch flüssig sein.

Die angegebenen Messungen wurden bei einer Zimmertemperatur von 24,5° durchgeführt, die durch eine automatische Zimmerheizung (Kontaktthermometer mit Heizwiderständen und Ventilator) auf 0,1° konstant gehalten wurde. Die chlorierten Anthrachinone, die von Fischer in verdünnter Lösung untersucht wurden, sind so wegen ihres hohen Schmelzpunktes nicht brauchbar, ebenso sind chlorierte Naphthaline bei gewöhnlicher Temperatur schon fest.

m-Chlordiphenyl

Unter Berücksichtigung der eben aufgeführten Gesichtspunkte wurde m-Chlordiphenyl als für unsere Zwecke geeignet gefunden. Es hat einen Schmelzpunkt von 18°.

Chloriertes Diphenyl als technisches Produkt wurde bereits von White und Morgan[25]) gemessen. Es handelt sich jedoch dort nicht um

25) A. H. White u. S. O. Morgan, Journ. Frankl.-Inst. **216**, 635, 1933.

eine einheitliche chemische Substanz, sondern um Mischungen zwischen einfach bis vierfach chlorierten Diphenylen mit sehr hoher Viskosität, so daß die Dispersion bei sehr langen Wellen liegt. Bei derartigen Mischungen braucht man sich nicht zu wundern, daß die Dispersionskurven nicht durch eine Debye-Kurve mit einer Relaxationszeit darstellbar sind, wie es K. und R. Cole in einer Diskussion der Messungen von White und Morgan feststellen[26]).

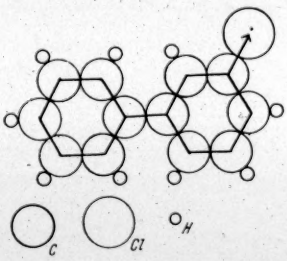

Fig. 5. Modell des m-Chlordiphenylmoleküls.

Die vorliegenden Messungen sind dagegen an einer chemisch einheitlichen Substanz gemacht, deren Strukturformel die Fig. 5 zeigt.

Darstellung: Als Ausgangspunkt dient handelsübliches m-Chloranilin, das nach einmaliger Destillation mit Natriumnitrit und Schwefelsäure diazotiert wurde. Die saure Lösung des Diazoniumsalzes wurde nach Gomberg und Bachmann[27]) mit Benzol versetzt, wozu im Kältebad und unter starkem Rühren tropfenweise Natronlauge zugelassen wurde. Es findet dann in der alkalischen Lösung eine Kupplung mit dem Benzol statt, wobei der Stickstoff entweicht. Das so entstandene m-Chlordiphenyl war im festen Rückstand enthalten, woraus es durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben wurde. Nach Ausätherung aus dem Kondensationswasser wurde es durch Vakuumdestillation und mit Aluminiumoxyd und mit aktiver Kohle gereinigt.

Mit dem so erhaltenen Produkt wurde die Dispersionskurve der Fig. 6 aufgenommen. Der obere Teil dieser Kurve läßt sich gut durch eine Debye-Kurve mit einer Relaxationszeit von $\tau = 4{,}3 \cdot 10^{-11}$ s annähern. Der Meßpunkt bei 12 cm ist aber auch mit der angegebenen Fehlergrenze nicht mit dieser Kurve zu vereinbaren, sondern zeigt eine Abweichung in der Richtung, wie sie eine Existenz zweier Relaxationszeiten fordert. Dieser Punkt ist der Mittelwert (4,2) aus 3 Meßreihen, deren maximale Differenz 0,2 betrug. Daß die Meßanordnung bei so kurzen Wellen keinen systematischen Fehler hat, zeigen Messungen an o-Dichlorbenzol, wo eine einwandfreie Debye-Kurve erhalten wurde, mit dem letzten Meßpunkt bei 18 cm.

Die Relaxationszeit $4{,}3 \cdot 10^{-11}$ s ist dann nach unseren Bezeichnungen die Langwellenrelaxationszeit von m-Chlordiphenyl, der eine

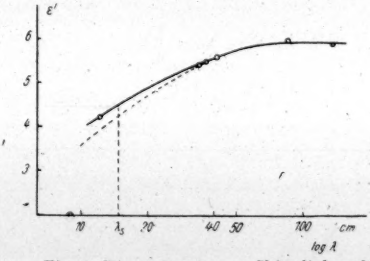

Fig. 6. Dispersion von m-Chlordiphenyl.

Sprungwellenlänge von $\lambda_s = 14{,}5$ cm entspricht, die entsprechende obere Grenzkurve für den Dispersionsverlauf ist in Fig. 6 gestrichelt eingezeichnet. Entnehmen wir der Figur die Differenz der ε'-Werte der beiden Kurven bei dieser Sprungwellenlänge und dividieren diese durch den Gesamtabfall der DK: $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, so erhalten wir $\Delta\varepsilon = \frac{0{,}25}{3{,}66} \approx 7$ Proz. Das so definierte $\Delta\varepsilon$ benutzen wir weiterhin stets als ein Maß für die „Verflachung" der Dispersionskurve.

Zum Vergleich mit der Theorie müssen wir das Molekül abschätzen und seine beiden Relaxationszeiten nach Perrin und Budó berechnen.

Wir betrachten das Molekül zunächst als starres Ellipsoid, beide Benzolringe in einer Ebene; zur Berechnung der Achsen werden die Bindungsradien der Atome zuzüglich 0,5 ÅE für jede Achse als Wirkungssphäre benutzt[28]). Es ergibt sich dann für das ganze Molekül:

$$a = 5{,}3 \text{ ÅE}, \quad b = 3{,}2 \text{ ÅE}, \quad c = 1{,}5 \text{ ÅE}.$$

Das Molekül kann aber nicht so als flache Scheibe behandelt werden, da um die mittlere *C-C*-Bindung freie Drehbarkeit besteht, derart, daß beide Benzolringe in jeder beliebigen Winkelstellung zueinander stehen können. Es liegt daher das Bild eines Rotationsellipsoids nahe, dessen Schnittkreis denselben Inhalt hat, wie die kleine Schnittellipse des starren Scheiben-

26) K. S. Cole u. R. H. Cole, Journ. Chem. Phys. **9**, 341, 1941.

27) M. Gomberg u. W. E. Bachmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2339, 1924.

28) H. A. Stuart, Molekülstruktur. Berlin 1934.

moleküls. Dieses Rotationsellipsoid hat dann die Halbachsen $a = 5{,}3$ ÅE und $b = 2{,}2$ ÅE, woraus sich aus der von Budó, Fischer und Miyamoto[4]) angegebenen Tabelle die Relaxationszeiten: $\tau_a = 1{,}8\ \tau_0$, $\tau_b = 1{,}1\ \tau_0$ entnehmen lassen, wenn τ_0 die Relaxationszeit einer Kugel vom selben Volumen wie das ganze Molekül ist.

Diese Abschätzung wäre richtig, wenn der Dipol fest mit dem ganzen Molekül verbunden wäre, und zeigt, wie gering die Aufspaltung der Relaxationszeiten allein aus der geometrischen Form nach Perrin bei schon ziemlich langen Molekülen ist. Da sich der chlorierte Benzolring nun aber gegen den anderen drehen kann, gehört der Dipol einer frei drehbaren Gruppe an, wodurch die Reibung, die für die Relaxationszeit τ_b maßgebend ist, herabgesetzt wird und damit diese auch. Die maßgebende Reibungsgröße in diesem Fall ist nach Budó das harmonische Mittel aus der des ganzen Moleküls und der der frei drehbaren Gruppe. Damit erhalten wir folgendes Resultat:

Drehbare Gruppe: $a' = 2{,}7$, $b' = 3{,}2$, $c' = 1{,}5$ÅE.

(Die Bezeichnungen a' und b' sind beibehalten worden, wie sie im Molekül festgelegt waren.) Die Relaxationszeit dieser Gruppe für die Momentkomponente in Richtung b: τ_b' wird wieder der eben erwähnten Tabelle entnommen; da jedoch die Gruppe nur etwa das halbe Volumen des Gesamtmoleküls hat, ist $\tau_0' = \frac{\tau_0}{2}$. Es ergibt sich so:

$$\left.\begin{aligned} \tau_b' &= 1{,}32\ \tau_0' = 0{,}66\ \tau_0 \\ \tau_b &= 1{,}1\ \tau_0 \end{aligned}\right\} \text{ Harmonisches Mittel: } \overline{\tau}_b = 0{,}82\ \tau_0 .$$

Die beiden Relaxationszeiten des Moleküls unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit sind demnach:

$$\tau_1 = \tau_a = 1{,}8\ \tau_0 \qquad \tau_2 = \overline{\tau}_b = 0{,}82\ \tau_0 .$$

Das Verhältnis τ_2/τ_1 ist 1:2,3, so daß sich theoretisch die Dispersionskurve ergibt, die in der Fig. 2 dargestellt ist. Zum Vergleich mit der tatsächlich gemessenen Dispersion wird dieser Kurve wieder das als Maß für die Verflachung der Dispersionskurve definierte $\Delta\varepsilon$ entnommen, was etwa 4 Proz. ergibt, gegen etwa 7 Proz. bei der experimentellen Kurve. Unter Beachtung des großen Fehlers des gemessenen Wertes kann man größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen der Perrinschen Theorie und der Messung feststellen. Zur weiteren quantitativen Auswertung müssen Messungen vor allem bei noch kürzeren Wellen gemacht werden, was jedoch mit dieser Meßanordnung nicht ohne weiteres möglich ist.

Auf jeden Fall kann man sagen, daß bei einem ellipsoidförmigen Molekül mit einem Dipolmoment schräg zu den Achsen, das nach Perrin zwei Relaxationszeiten haben sollte, tatsächlich eine Verflachung der Dispersionskurve gegenüber einer Debye-Kurve gefunden ist, was nach dem im theoretischen Teil Abgeleiteten ein Zeichen für das Vorhandensein mehrerer Relaxationszeiten ist. Damit ist die Perrinsche Theorie qualitativ bestätigt.

Wir sahen jedoch, daß das Auftreten von mehreren Relaxationszeiten auch von der Flüssigkeitsstruktur, insbesondere von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung herrühren kann, nämlich immer dann, wenn die Behinderungsenergie $E < kT$ ist. Nach Debye berechnet sich E, wenn die Molekularpolarisation der reinen Flüssigkeit gegenüber der der verdünnten Lösung um den Faktor R verkleinert ist, aus der Gleichung

$$L^2\left(\frac{E}{kT}\right) = 1 - R ,$$

wobei $L(x) = \mathfrak{Cotg}\, x - \frac{1}{x}$, die Langevinsche Funktion ist.

Beim m-Chlordiphenyl ist $R = 1 : 1{,}52$, woraus $E = 2{,}4\ kT$ folgt, sodaß sich in diesem Fall auf Grund der Flüssigkeitsstruktur allein sehr angenähert eine Debye-Kurve mit nur einer Relaxationszeit ergeben sollte.

Es ist ferner wichtig zu untersuchen, ob die Größe der Langwellenrelaxationszeit der reinen Flüssigkeit vergleichbar ist mit der Relaxationszeit, die sich aus Messungen an der verdünnten Lösung ergibt, wenn man den Unterschied der Viskosität und den Reduktionsfaktor R der Molekularpolarisation berücksichtigt, der nach Debye und Ramm auch der Reduktionsfaktor der Relaxationszeiten sein soll, oder ob das verlängerte Molekül noch einen besonderen Effekt der Flüssigkeitsstruktur zeigt[16]). Die Relaxationszeit in Benzol ist nach Fischer[15]) $3{,}96 \cdot 10^{-11}$ sec, die Viskosität der reinen Flüssigkeit konnte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsmengen nicht sehr genau bestimmt werden, sie ergab sich als etwa 0,017 P. Die Debye-Rammsche Theorie verlangt dann eine Langwellenrelaxationszeit von $6{,}5 \cdot 10^{-11}$ sec gegenüber der gemessenen von $4{,}3 \cdot 10^{-11}$ sec. Der gemessene Wert ist etwas kleiner als der erwartete, ein Effekt, der, wie in der zitierten Arbeit[16]) ausgeführt ist, auf eine Behinderung der Rotation um die kurze Achse schließen läßt, aber bedeutend kleiner ist als der dort an aliphatischen Chloriden beobachtete. Man kann also sicher sein, daß beim m-Chlordiphenyl die quasikristalline Struktur der reinen Flüssigkeit die Brownsche Rotationsbewegung

nicht erheblich stört, so daß der Ansatz von Perrin, der Gleichberechtigung aller Rotationsfreiheitsgrade verlangt, noch richtig ist.

Aliphatische Chloride

Als zweites Beispiel wurden aliphatische Chloride mit 8–16 Kohlenstoffatomen untersucht, deren Dispersionsgebiet ebenfalls noch bei experimentell bequem erreichbaren Wellenlängen liegt.

Die Flüssigkeiten wurden als „reinst" vom Chemischen Laboratorium Heyl & Co., Berlin-Charlottenburg, bezogen, eine besondere Reinigung wurde nicht mehr vorgenommen. Von den erhaltenen Dispersionskurven sind in Fig. 7 die von n-Octylchlorid ($C_8H_{17}Cl$) und n-Decylchlorid ($C_{10}H_{21}Cl$), in Fig. 8 die von n-Laurylchlorid ($C_{12}H_{25}Cl$) und n-Cetylchlorid ($C_{16}H_{33}Cl$) zusammengestellt. Die Messungen sind mit der durch die Meßmethode bedingten Fehlergrenze von 2 Proz. genau und mit verschiedenen Präparaten durchgeführt, ohne daß sich Abweichungen außerhalb der angegebenen Fehlergrenze zeigen.

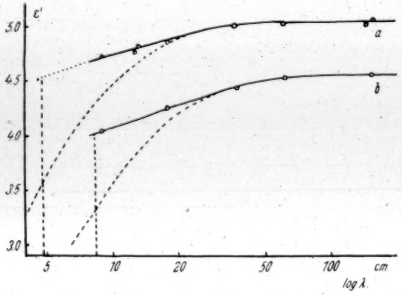

Fig. 7. Dispersion von Octylchlorid (a) und Decylchlorid (b).

Aus den Kurven der Fig. 7 berechnet man aus dem Anfang der Dispersion bis etwa 40 cm Wellenlänge eine Relaxationszeit von $1{,}45 \cdot 10^{-11}$ s für Octylchlorid und $2{,}7 \cdot 10^{-11}$ s für Decylchlorid. Relaxationszeiten, die E. Fischer durch Verlustmessungen bei 4 m bestimmte, stimmen mit den hier angegebenen sehr gut überein. Die Debye-Kurven, die zu diesen Relaxationszeiten gehören, sind gestrichelt eingezeichnet. Es zeigt sich auch hier wieder, daß sie für den Dispersionsverlauf nur Grenzkurven darstellen, deren Relaxationszeit dann die Langwellenrelaxationszeit ist.

Bei den Kurven der Fig. 8 ist zunächst auffällig, daß ε' nicht den statischen Wert erreicht,

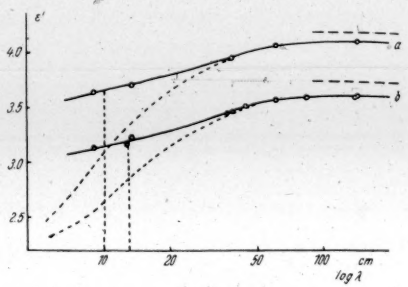

Fig. 8. Dispersion von Laurylchlorid (a) und Cetylchlorid (b).

der sich bei sehr langen Wellen mit dem Dielkometer ergibt, sondern kleiner bleibt. (Die statische DK ist durch eine horizontale Gerade in Fig. 8 angedeutet.) Bei Laurylchlorid ist die Differenz $\varepsilon_0 - \varepsilon' = 0{,}9$, bei Cetylchlorid 1,4. Man kann hieraus die Existenz eines sehr langwelligen Dispersionsgebietes vermuten, den Flüssigkeiten also noch eine sehr große Relaxationszeit zuschreiben. Dies wäre dann die Andeutung des besprochenen Sonderfalls sehr weit auseinanderliegender Relaxationszeiten, wo Treppen in der Dispersionskurve auftreten müssen (Fig. 1). Aus der Diskussion über den Dispersionsverlauf bei kürzeren Wellen schalten wir dies langwellige Gebiet ganz aus, indem wir dazu als statische DK den Wert von ε' bei etwa 2 m einsetzen, wo die Dispersionskurve waagerecht verläuft. $\varepsilon'_{(2\,m)}$ entspricht dann der „Teildielektrizitätskonstanten ε_2", die wir im Abschnitt 2, I eingeführt haben. So ergeben sich wieder aus dem Anfang der Dispersionskurve als Langwellenrelaxationszeiten $3{,}7 \cdot 10^{-11}$ s für Laurylchlorid und $5{,}0 \cdot 10^{-11}$ s für Cetylchlorid; die entsprechenden Debye-Kurven sind gestrichelt gezeichnet und stellen auch hier nur Grenzkurven der Dispersion dar.

Wir wollen nun überlegen, was wir theoretisch zum dielektrischen Verhalten dieser Mole-

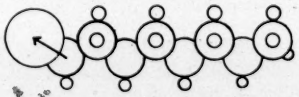

Fig. 9. Modell des Octylchloridmoleküls in der gestreckten Form. (4 *H*-Atome sind durch die unteren 4 *C*-Atome verdeckt.)

küle sagen können. Rein geometrisch können die Moleküle wegen der freien Drehbarkeit um jede *C*-*C*-Bindung jede Form von der gestreckten bis zur vollständig geknäuelten annehmen. In der zusammengerollten Gestalt lassen sie sich

gut durch Kugeln approximieren, die dann nur eine Relaxationszeit haben würden, und zwar diejenige, die in unseren Abschätzungen mit τ_0 bezeichnet ist. Aus Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen von J. Henrion und von E. Fischer ist jedoch zu schließen, daß eine irgendwie gestreckte Form im Mittel bevorzugt wird. Als Extrem betrachten wir zunächst die starre gestreckte Form, wie sie in Fig. 9 dargestellt ist. Für diesen Fall hat Fischer die aliphatischen Chloride bereits abgeschätzt und die in Tabelle I enthaltenen Werte berechnet. (Über den Vergleich dieser Werte mit den von ihm gemessenen Relaxationszeiten in verdünnter Lösung s. Bemerkung weiter unten!)

Tabelle I

Molekül	Achsenverhältnis	τ_1/τ_0	τ_2/τ_0	$\tau_2:\tau_1$
Octylchlorid .	1:3,7	3,1	1,18	1:2,5
Decylchlorid .	1:4,4	4,1	1,21	1:3,4
Laurylchlorid.	1:5,1	4,7	1,23	1:3,8
Cetylchlorid ..	1:6,6	7,5	1,26	1:6,0

Bei Knäuelung des Moleküls wird nun das Achsenverhältnis und damit auch τ_1/τ_0 und τ_2/τ_0 kleiner. Wenn aber in einem Augenblick eine bestimmte Form von einer Anzahl von Molekülen angenommen wird, so müssen auch die dazugehörenden Relaxationszeiten auftreten. Das bedeutet, daß wir mit einer statistischen Verteilung der Relaxationszeiten rechnen müssen, die sich, wenn alle Formen von der gestreckten bis zur Kugel tatsächlich vorkommen, von τ_0 bis τ_1 erstreckt. Da nun ferner die endständige CH_2Cl-Gruppe zusammen mit einer beliebigen Anzahl aufeinanderfolgender CH_2-Gruppen als frei drehbare polare Gruppe mit variabler Form und Drehachsenrichtung aufgefaßt werden kann, wird die statistische Verteilung der Relaxationszeiten noch um viele kleine Werte für τ bereichert.

Ist die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $G(\tau)$, so schreibt sich die Molekularpolarisation:

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{\int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau}{\int_0^\infty G(\tau)\, d\tau} \right]$$

Dieses Resultat finden auf Grund allgemeiner Betrachtungen auch Kirkwood und Fuoss[29] und berechnen beispielsweise für aliphatische Ketten der Gestalt $[CH_2 - CHCl]_n$ (Polyvinylchlorid) folgende Verteilungsfunktion:

$$G(\tau) = \begin{cases} \dfrac{\tau'}{(\tau + \tau')^2} & \text{für} \quad \dfrac{4\tau'}{n\pi^2} \leqq \tau \leqq \dfrac{n\tau'}{6} \\ 0 & \text{für} \quad \tau < \dfrac{4\tau'}{n\pi^2};\ \tau > \dfrac{n\tau'}{6}, \end{cases}$$

wobei $\tau' = \dfrac{3\pi a^2 b \eta n}{kT}$ ist. a und b sind dabei für ein Kettenglied gerechnet. Man sieht, daß τ' proportional n wächst, folglich wächst die obere Kante der Verteilung $\dfrac{n\tau'}{6}$ mit n^2, die untere Kante ist von n unabhängig $\left(\dfrac{4\tau'}{n\pi^2}\right)$. Zur Veranschaulichung sind in Fig. 10 die Verteilungen

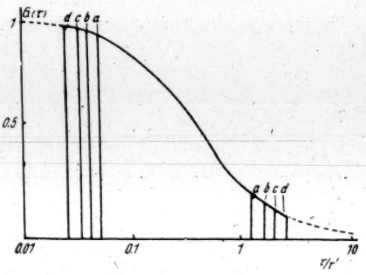

Fig. 10. Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten nach Kirkwood und Fuoss. (a für $n = 8$, b für $n = 10$, c für $n = 12$, d für $n = 16$.)

für $n = 8$, 10, 12, 16 dargestellt, wobei als Abszisse τ/τ' in logarithmischem Maßstab genommen ist.

Unabhängig von dieser speziellen Funktion kann man leicht einige Eigenschaften der Funktion $G(\tau)$ für unseren Fall eines Kettenmoleküls mit nur einer polaren Bindung am Ende der Kette auf Grund allgemeiner Überlegungen feststellen:

Die obere Kante der Verteilung entspricht der von uns bereits berechneten Relaxationszeit τ_1, die der Rotation um die kurze Achse des ganzen starren Moleküls in der gestreckten Form zugeordnet ist, denn diese ist die größte, die überhaupt auftreten kann. Mit wachsender Kettenlänge n steigt τ_1/τ_0, wie man aus Tabelle I sieht, etwa proportional n, τ_0 ist ebenfalls proportional n, so daß die obere Kante der Verteilung im ganzen mit n^2 steigt.

Die untere Kante der Verteilung, d. h. die kleinste Relaxationszeit ist im wesentlichen bestimmt durch die Eigenschaften der CH_2Cl-Gruppe als frei drehbare polare Gruppe; sie wird

29) I. G. Kirkwood u. R. M. Fuoss, Journ. Chem. Phys. **9**, 329, 1941.

daher im allgemeinen durch die Kettenlänge nicht beeinflußt werden, so daß die gesamte Breite der Verteilung etwa mit n^2 ansteigt. Die Relaxationszeit τ_2, die der Dipolmomentkomponente senkrecht zur langen Achse des Moleküls bei gestreckter starrer Form zuzuordnen ist, ist viel größer als die untere Kante, die man beispielsweise bei Octylchlorid mit $0{,}2\,\tau_0$ abschätzen kann, gegen $\tau_2 = 1{,}18\,\tau_0$, so daß der Wert τ_2 innerhalb der so aufgestellten Verteilung liegt.

Der spezielle Verlauf der Verteilungskurve gibt nun sozusagen die Gewichte an, mit denen die einzelnen Werte τ an der dielektrischen Relaxation beteiligt sind; dieses Gewicht hängt ab von der Wahrscheinlichkeit, mit der die spezielle Form und die Lage der inneren Drehachsen, zu denen der betreffende Wert τ gehört, vorkommt. Die sehr großen Werte von τ sind nun Extremfällen der Konfiguration zugeordnet (sehr gestreckte Form; spezielle gegenseitige Lage der inneren Drehachsen, derart, daß das Molekül als starr wirkt) und haben daher nur geringe Wahrscheinlichkeit. $G(\tau)$ wird für $\tau \to \tau_1$ daher ziemlich klein. Mehr läßt sich allgemein ohne weitergehende Annahmen über das Potential der inneren Rotationen über die Verteilungsfunktion nicht sagen.

Es ist nun zu fragen, welche Langwellenrelaxationszeit entspricht einer solchen Verteilung $G(\tau)$. Bei zwei diskreten Relaxationszeiten war $\tau_L = \tau_1\alpha^2 + \tau_2\beta^2$, allgemein für mehrere diskrete Werte τ_λ geschrieben: $\tau_L = \sum_\lambda \alpha_\lambda^2 \tau_\lambda$, wobei $\alpha_\lambda \cdot \mu$ die τ_λ zugeordnete Momentkomponente war; nach unserer jetzigen allgemeinen Ausdrucksweise stellt α_λ^2 das Gewicht von τ_λ in der Verteilung dar. Wir müssen jetzt also entsprechend setzen:

$$\tau_L = \frac{\int_0^\infty G(\tau) \cdot \tau\, d\tau}{\int_0^\infty G(\tau)\, d\tau}.$$

Da mit steigender Kettenlänge das Intervall, in dem $G(\tau)$ von Null verschieden ist, nach unseren Überlegungen nach unten konstant ist, nach oben jedoch mit etwa n^2 größer wird, ohne daß sich der Typus der Funktion sonst ändert, so muß τ_L mit n wachsen, weil das Integral im Zähler damit schneller wächst, als das im Nenner.

Wenn man beispielsweise für die spezielle Kirkwoodsche Verteilung (Fig. 10) für $n = 8$, 10, 12, 16 die τ_L ausrechnet, so findet man, daß sie sich verhalten wie 136:168:207:261, d. h. etwas weniger als mit n proportional ansteigen. Es ist bemerkenswert, daß die Relaxationszeiten der aliphatischen Chloride in verdünnter Lösung[30]) etwa mit der ersten Potenz der Kettenlänge wachsen, und nicht mit n^2, was man folgert, wenn man die Moleküle als starr und gestreckt ansieht. Dies deutet vielleicht darauf hin, daß die von Kirkwood und Fuoss berechnete Verteilung von τ auch für unseren Fall eine noch brauchbare näherungsweise Beschreibung darstellt.

Zum Vergleich des Experiments mit den Ergebnissen dieser theoretischen Überlegungen bestimmen wir aus den Kurven der Fig. 7 und 8 wieder das $\Delta\varepsilon$ bei der Sprungwellenlänge λ_S der oberen Grenzkurve. Beim Octylchlorid ist $\Delta\varepsilon$ nur angenähert zu bestimmen, da dort die Sprungwellenlänge so klein ist, daß in ihrer Nähe Meßpunkte für die tatsächliche Dispersion nicht vorhanden sind.

Tabelle II

Molekül	λ_S cm	$\Delta\varepsilon$ Proz.	Breite der Verteilung (Octylchlorid = 1)	τ_L/η
Octylchlorid .	4,8	~ 30	1	1,20
Decylchlorid .	8,2	28,3	1,56	1,44
Laurylchlorid.	10,0	27,1	2,25	1,33
Cetylchlorid .	12,3	23,2	4,00	0,88

Wir haben im Falle zweier diskreter Relaxationszeiten gesehen, daß $\Delta\varepsilon$ mit dem Verhältnis der beiden Relaxationszeiten wächst. Im Falle einer Verteilungsfunktion für τ ist $\Delta\varepsilon$ entsprechend ein Maß für die Breite der Verteilung, es müßte also nach dem, was wir über unsere Verteilungsfunktion gesagt haben, mit der Kettenlänge der Moleküle ansteigen. Dazu ist in der Tabelle II jeweils die Breite der Verteilung angegeben, und zwar das Verhältnis obere Kante zu untere Kante entsprechend der vorher durchgeführten Diskussion, wonach die Werte für die Kanten durch die Relaxationszeit für die CH_2Cl-Gruppe und durch τ_1 bestimmt sind. Die Breite der Verteilung für Octylchlorid ist dabei als Einheit genommen, sie ist nach den oben angegebenen Werten für die Kanten von der Größenordnung 1 : 15. Die absolute Größe von $\Delta\varepsilon$ soll nicht diskutiert werden, wir wollen nur feststellen, daß $\Delta\varepsilon$ erheblich größer ist als im Falle des m-Chlordiphenyls, wie es auch die größere Breite der Verteilung verlangt. Der Gang von $\Delta\varepsilon$ mit der Kettenlänge ist nun aber keineswegs so, wie wir aus unserer Verteilungsfunktion erwarten, sondern im Gegenteil $\Delta\varepsilon$ fällt mit der Kettenlänge.

Diese Tatsache wird jedoch bei näherer Betrachtung verständlich: Wir haben nämlich bei

30) E. Fischer (15) erhält die Relaxationszeiten: 3,70, 4,66, 5,89, 6,95 · 10^{-11} sec, die sich wie 136:171:216:256 verhalten.

unseren bisherigen Überlegungen angenommen, daß alle Rotationen, die geometrisch möglich sind, auch wirklich vorkommen, insbesondere auch die drei Rotationen des Moleküls als Ganzes. Wie schon beim m-Chlordiphenyl kurz erwähnt, wurde aber gerade bei den aliphatischen Chloriden gefunden, daß in der reinen Flüssigkeit die Rotationen um die kurze Achse des ganzen Moleküls wegen des bevorzugten Parallellagerns der langen Moleküle mit wachsender Kettenlänge mehr und mehr unterdrückt werden. Dieses würde hier bedeuten, daß in der Verteilung der Relaxationszeiten die großen Werte zu streichen wären, und zwar um so mehr, je länger das Molekül wird.

Wenn man mit diesem Bilde an die Diskussion der gefundenen $\Delta\varepsilon$-Werte herangeht, so ist es verständlich, daß die $\Delta\varepsilon$ mit wachsender Kettenlänge kleiner werden, da ja infolge des Ausfallens der großen Werte τ in der Verteilungsfunktion auch die Breite nicht mehr wächst, sondern, wie wir schließen können, kleiner wird.

Weiter ist zu bemerken, daß nach den früheren Überlegungen die Langwellenrelaxationszeit mit der Kettenlänge ansteigen sollte. Zum Vergleich müssen die gemessenen Werte auf gleiche Viskosität bezogen werden; das Ergebnis ist in der letzten Spalte der Tabelle II angegeben. Wir stellen auch hier fest, daß bei den langen Molekülen die Langwellenrelaxationszeiten nach anfänglichem Anstieg wieder kleiner werden. Für unsere Verteilungsfunktion heißt auch das wieder, daß die großen Werte besonders bei Cetylchlorid weitgehend unterdrückt werden.

Man könnte auch daran denken, das Fortfallen der großen Werte der Verteilung für τ damit zu erklären, daß die Moleküle sich mit steigender Kettenlänge immer mehr zusammenknäueln, so daß die gestreckten Formen nicht mehr vorkommen. Dies scheint jedoch zum mindesten nicht der Hauptgrund, denn wir sahen, daß die Relaxationszeiten der verdünnten Lösung sich gut aus den Eigenschaften der besprochenen Verteilung erklären, und wenn die Moleküle in der verdünnten Lösung im Mittel irgendwie gestreckt sind, so ist erst recht nicht zu erwarten, daß sie sich in der reinen Flüssigkeit knäuelen.

n-Cetylchlorid-Mischungen mit unpolaren Molekeln

Um zu zeigen, daß die Verteilung der Relaxationszeiten tatsächlich durch die Flüssigkeitsstruktur beeinflußt wird, in der Richtung, daß bei den langen Kettenmolekülen eine Parallellagerung eintritt, verbunden mit einer Unterdrückung der großen Relaxationszeiten, wurden Messungen an Mischungen von Cetylchlorid mit unpolaren Flüssigkeiten durchgeführt (Mischverhältnis etwa 1 : 1). Als Mischsubstanzen wurden Benzol und Paraffinöl gewählt, die entsprechenden Dispersionskurven zeigt Fig. 11.

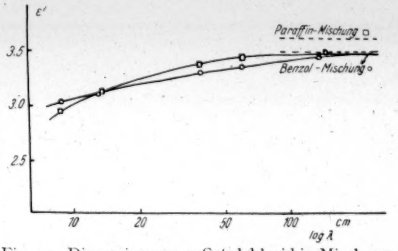

Fig. 11. Dispersion von n-Cetylchlorid in Mischung mit Paraffinöl und Benzol.

In der Paraffinölmischung dürfte der langgestreckten Form der Paraffinmoleküle wegen die Struktur der reinen Cetylchloridflüssigkeit im wesentlichen erhalten sein, während in der Benzolmischung scheibenförmige Moleküle zwischen die langen Ketten treten, wodurch das Parallellagern gestört werden könnte. Ein Hinweis auf einen derartigen Unterschied in der Struktur der Mischungen ist die Tatsache, daß die DK der Paraffinmischung bei $\lambda = 2$ m, nachdem das kurzwellige Dispersionsgebiet bereits durchlaufen ist, noch nicht den statischen Wert erreicht hat, ein Effekt, der bei reinem Lauryl- und Cetylchlorid auch auftritt, dagegen bei den nicht so langen Molekülen von Octylchlorid und Decylchlorid nicht beobachtet wird. Daraus kann vermutet werden, daß es sich dabei um einen Flüssigkeitsstruktureffekt bei sehr langen Molekülen handelt. Bei der Benzolmischung tritt der Effekt nicht auf, wenigstens innerhalb der Meßfehlergrenze nicht.

Tabelle III

	η	$\tau_L \cdot 10^{11}$ s	λ_S (cm)	$\Delta\varepsilon$ Proz.	$\frac{\tau_L}{\eta}$
Reine Flüssigkeit	0,057	5,0	14,5	23,2	8,8
Benzolmischung .	0,042	5,2	12,9	25,0	12,4
Paraffinölmischung . .	0,069	4,3	10,7	20,5	6,2

In der Tabelle III sind die Viskositäten η, die Langwellenrelaxationszeiten, wie sie sich aus dem Anfang der Dispersion ergeben, die Sprungwellenlänge sowie $\Delta\varepsilon$ bei der Sprungwellenlänge aufgeführt.

Zunächst sieht man, daß von den beiden Mischungen die Paraffinölmischung die kleinere

Langwellenrelaxationszeit hat, obwohl sich die Viskositäten umgekehrt verhalten. Zweitens ist $\Delta\varepsilon$ beim Paraffinöl kleiner als beim Benzol als Mischsubstanz; aus den Kurven selbst sieht man noch deutlicher, daß die für die Paraffinölmischung den steileren Abfall hat.

Diese Ergebnisse bestätigen die entwickelten Anschauungen: In der Benzolmischung ist die Flüssigkeitsstruktur (Parallellagerung der Moleküle) gestört und damit die Behinderung der Rotation teilweise aufgehoben. Dadurch werden in der Verteilungsfunktion für τ die großen τ-Werte nicht mehr so stark unterdrückt, so daß einmal die Langwellenrelaxationszeit (bezogen auf gleiches η) und zweitens die Breite der Verteilung und damit $\Delta\varepsilon$ gegenüber den Werten der reinen Flüssigkeit größer werden.

In der Paraffinölmischung werden die „reduzierte" Langwellenrelaxationszeit $\frac{\tau_L}{\eta}$ und $\Delta\varepsilon$ noch kleiner als in der reinen Flüssigkeit, woraus zu schließen ist, daß in ihr durch das Dazwischentreten der Paraffinmoleküle, deren Länge $> C_{16}$ ist, die Neigung zum Parallellagern und damit auch die Behinderung der Rotation noch erhöht ist, so daß in der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten noch mehr große Werte unterdrückt sind.

Es ist somit bei den aliphatischen Chloriden die Größe $\Delta\varepsilon$, welche die „Verflachung" der Dispersionskurve beschreibt, neben der Langwellenrelaxationszeit τ_L geeignet, Schlüsse auf die Molekülstruktur bzw. auf die quasikristalline Struktur der Flüssigkeit zu ziehen. Allgemein ist $\Delta\varepsilon$ in den einfachen Fällen von starren Molekülen oder solchen, die eine frei drehbare polare Gruppe an einem starren Molekülrumpf haben, direkt ein Maß für die Molekülform bzw. das Größenverhältnis von polarer Gruppe zum Gesamtmolekül. Bei unstarren Molekülen sind in Verbindung mit τ_L Aussagen über die bevorzugte Molekülform und die Flüssigkeitsstruktur möglich, insbesondere dann, wenn man bei Mischungen mit unpolaren Molekeln den unpolaren Mischungspartner, das Mischungsverhältnis und eventuell noch dazu die Temperatur variieren kann.

5. Zusammenfassung

1. Es wird die dielektrische Relaxation von polaren Flüssigkeiten untersucht, deren Moleküle auf Grund ihrer Form und Dipollage bzw. auf Grund des Vorhandenseins einer frei drehbaren polaren Gruppe mehrere Relaxationszeiten haben sollten. Dazu werden Dispersionsmessungen im Wellengebiet von 8 cm bis 2 m mit der 2. Drudeschen Methode als Relativmethode mit Eichflüssigkeiten durchgeführt.

2. Hat ein Molekül zwei Relaxationszeiten, die nicht extrem weit auseinanderliegen, so treten in der Dispersionskurve nicht, wie häufig angenommen, Treppen auf, sondern nur eine Verflachung. Analytisch läßt sich ε' nicht als Summe zweier Glieder darstellen, von denen jedes nur von einer Relaxationszeit abhängt.

3. Das Ergebnis der Messungen ist, daß die Dispersionskurven aller untersuchten Substanzen flacher verlaufen als solche, die zu einer einzigen Relaxationszeit gehören (Debye-Kurven).

Bei m-Chlordiphenyl kann die Abweichung mit der theoretisch von Perrin geforderten verglichen und größenordnungsmäßige Übereinstimmung gefunden werden. Zur Deutung der Dispersionskurven der aliphatischen Chloride wird unter Berücksichtigung der inneren Rotationen der Moleküle eine Relaxationszeitverteilung diskutiert, wie sie von Kirkwood und Fuoss ähnlich für etwas andere Moleküle entwickelt ist. Es zeigt sich, daß in diesem Falle durch die quasikristalline Struktur der Flüssigkeit (Parallellagerung der langen Moleküle) die großen Relaxationszeiten der Verteilung, die der Rotation des ganzen Moleküls um die kleinen Achsen zuzuordnen sind, unterdrückt werden. Die Relaxation von Cetylchlorid in Mischung mit unpolaren Substanzen verschiedener Molekülform bestätigt diese Folgerung, dergestalt, daß die Behinderung der Rotation kleiner wird, wenn die Flüssigkeitsstruktur durch Dazwischenlagern von Scheibenmolekülen (Benzol) gestört wird.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. Debye im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik in Berlin-Dahlem ausgeführt und mußte zu Kriegsbeginn abgebrochen werden. Meinem verehrten Lehrer bin ich für viele Anregungen und Hinweise zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen danke ich Herrn Dr. habil. E. Fischer für viele Ratschläge und Diskussionen zum experimentellen und theoretischen Teil, Herrn Dr. F. Rogowski für die Ausführung der chemisch-präparativen Arbeiten und Herrn Dozenten Dr. H. Klumb für die Überlassung der Magnetrons und des Detektors.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik.

(Eingegangen 6. März 1942)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Friedrich Becker, „Am Fernrohr". Ein Führer bei der Betrachtung des Sternhimmels mit bloßem Auge und mit kleineren Geräten. Ferd. Dümmlers Verlag, Bonn und Berlin. 3. Auflage, 1940. RM 2.—

In der Astronomie ist der Übergang vom Buch zu einer — wenn auch bescheidenen — praktischen Tätigkeit recht schwer, und manchem schon hat das Überangebot an volkstümlicher Literatur den Weg zur eigenen Anschauung der Sterne völlig versperrt. Die leicht zugänglichen Himmelsaufnahmen, die mit den lichtstärksten Riesenfernrohren gemacht werden, sind gewiß höchst anschaulich und wertvoll; aber sie haben seit einiger Zeit den Reiz der eigenen Beobachtung zu sehr in den Hintergrund gedrängt. Das vorliegende Büchlein von Friedrich Becker ist auf der klaren Erkenntnis dieser Situation aufgebaut: man liest es nicht, ohne daß man zum Feldstecher greift und sich in der nächsten klaren Nacht von ihm durch die Schönheiten des gestirnten Himmels führen läßt. Die Orientierung wird erleichtert durch 6 ganzseitige, sehr übersichtliche Sternkarten mit den neuen Sternbildergrenzen, welche die in unseren Breiten sichtbaren Fixsternzonen wiedergeben. Es folgt eine Liste von leicht zu trennenden Doppelsternen und mehrfachen Sternen. Die nach dem Mond dankbarsten Objekte für den Beobachter mit kleinen Instrumenten — die Sternhaufen und helleren Nebelflecke — sind in kleinen Kärtchen mit den Umgebungssternen nach der Bonner Durchmusterung dargestellt. Drei prachtvolle Milchstraßenkarten nach Pannekoek und fünf Bildtafeln vom Sonnensystem bilden den Schluß des gelungenen Werkchens. Vielleicht hätte man neben den lateinischen Bezeichnungen der Sternbilder auch die deutschen Namen erwähnt; denn das Verständnis für diese schönen Himmelsbilder schwindet leider immer mehr und müßte bei einer solchen Gelegenheit gefördert werden.

H. Haber

H. Hecht, Die elektroakustischen Wandler. Gr.-8°. 243 S. Mit 33 Figuren. Leipzig 1941. Johann Ambrosius Barth. Brosch. RM 12,—, geb. RM 13,50.

Das Buch soll eine Lücke ausfüllen, die der Verfasser bei der Niederschrift seines vor etwa zwei Jahren erschienenen Werkes über „Schaltschemata und Differentialgleichungen elektrischer und mechanischer Schwingungsgebilde" entdeckte, da hierzu die Kenntnis der Grundgesetze der verschiedenen Formen der elektroakustischen Wandler vorausgesetzt werden mußte, diese Kenntnis aber nur schwer aus den uneinheitlichen Darstellungen in der Literatur erworben werden kann. Zwar hatte der Verfasser zusammen mit F. A. Fischer im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XVII/2, eine analytische Theorie der elektroakustischen Wandler geschrieben, jedoch wurden dabei in abstrakter und wenig anschaulicher Weise die Differentialgleichungen der Wandler aus dem Energieprinzip abgeleitet. In vorliegendem Buch werden, besonders den Erfordernissen der Praxis entsprechend, die Gleichungen aus den Beziehungen der einzelnen Teilkomponenten der Energie, wie Strom, Spannung bzw. Masse, Beschleunigung, Kraft, Geschwindigkeit, aufgestellt.

Zunächst werden die allen Wandlern gemeinsamen Gesetze und Regeln abgeleitet, wobei vom elektromechanischen Grundgesetz des Senders und Empfängers ausgehend die mechanischen und elektrischen Differentialgleichungen allgemein sowie die sich aus Wirkungsgrad und Dämpfung zusammensetzende Apparatekonstante, die ein Wertmesser für die Güte des Wandlers ist, ferner die Anpassungsregeln der Wandler an Schallmedium und Energiequelle bzw. Verbraucher aufgestellt. Sodann werden die verschiedenen Wandlerprinzipien, das elektrodynamische, elektromagnetische, magnetostriktive, dielektrische und piezoelektrische, diskutiert, wobei neben den analytischen Ableitungen in der Umgebung der Resonanz in besonders anschaulicher Weise die Strom-Spannungsdiagramme zur Betrachtung herangezogen werden. Die Frequenzabhängigkeit der Wandler weit außerhalb der Resonanz sowie eine vergleichende Betrachtung der verschiedenen Prinzipien und ihrer Zahl beschließen das Buch.

Die überaus klare und anschauliche Darstellungsweise ist besonders hervorzuheben. Dem Elektroakustiker ist hier ein Werk über die Grundgesetze und Regeln der Wandler in die Hand gegeben worden, das er immer wieder bei seinen Forschungen gern zu Rate ziehen wird. Für den Studenten ist es zur Einarbeitung in das Gebiet ebenso geeignet wie für den Physiker und Ingenieur der Praxis, der sich bei der Planung und Entwicklung eines Gerätes für die eine oder andere Wandlerart entscheiden muß. Besonders warm zu empfehlen ist es aber dem Praktiker, der die Entwicklung von Lautsprecher und Mikrophon oft mit krasser Empirie durchgeführt hat; hier ist ihm Gelegenheit geboten, auch ohne große mathematische Vorkenntnisse die grundsätzlichen Möglichkeiten und Grenzen seiner Geräte bezüglich Wirkungsgrad, Empfindlichkeit, Frequenzgang usw. kennenzulernen.

J. Zunino

W. Gerlach und E. Riedl, Die chemische Emissionsspektralanalyse III. Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse. 2., verb. Aufl. Gr. 8°. X u. 154 S. J. A. Barth. Leipzig 1942. Brosch. RM 6,—.

Sechs Jahre nach der ersten Auflage erscheint die neue zweite Auflage dieses ausgezeichneten, auf umfassendster Experimentalerfahrung aufgebauten Werkes. Die Verfasser haben die klare äußere Form der Tabellen beibehalten. Eine wesentliche Erweiterung bedeutet die Aufnahme der wichtigsten Nachweislinien von Nichtmetallen, auf Grund der Arbeiten von Pfeilsticker. In jedem Laboratorium, in dem spektralanalytisch gearbeitet wird, wird das Werk nach wie vor unentbehrlich sein.

L. Ebert

W. H. Westphal, Physikalisches Praktikum. 8°. 10 und 372 S., umgearbeitete Auflage. Mit 106 Abbildungen und 6 graphischen Tabellen. Braunschweig 1941. Friedr. Vieweg & Sohn. Gebunden RM 9,60.

Gegenüber der ersten Auflage (vgl. diese Zeitschrift **39**, 670, 1938) sind einige Aufgaben gründlich umgearbeitet, andere verbessert worden, eine ist neu hinzugekommen. Der Benutzung des sonst guten Buches ist es hinderlich, daß es nur eine ganz kleine Auswahl von Aufgaben bietet. Große wichtige Gebiete der neuzeitlichen Physik sind unberücksichtigt geblieben, z. B. die gesamte Atom-, Molekular- und Ionenlehre einschließlich Radioaktivität sowie Röntgenstrahlen und elektrische Schwingungen. Aber auch von der älteren Physik fehlen wesentliche Teile wie Wärmeleitung und polarisiertes Licht. Ohne diese Dinge ist ein physikalisches Praktikum heute nicht mehr denkbar, und das gilt ebenso für den Mediziner usw. wie für den Chemiker, Lehrer und Fachphysiker. Die ausführlich angewandte und an sich sehr nützliche Fehlerrechnung kann die fehlende Versuchstechnik auf all den erwähnten Gebieten nicht ersetzen. Denn diese wird am besten durch die Praxis unter Aufsicht des Assistenten erlernt. W. Möbius

NACHRICHTEN

Preisausschreiben der Lilienthal-Gesellschaft.

Die Lilienthal-Gesellschaft für Luftfahrtforschung veranstaltet auch in diesem Jahr ein Preisausschreiben mit Aufgaben aus folgenden fünf Hauptgebieten: Aerodynamik, Flugzeugstatik, Flugmotorenbau (zwei Themen), Funkwesen und Ausrüstung (drei Themen) sowie Waffenwesen. Als Bewerber sind nur Reichs- und Auslandsdeutsche arischer Abstammung zugelassen und an Preisen 12500 RM. (für jedes Gebiet 2500 RM.) ausgesetzt. Die Arbeiten sind in deutscher Sprache zu verfassen und in Maschinenschrift und mit Kennwort versehen im geschlossenen Umschlag mit der Aufschrift „Preisausschreiben 1942 der Lilienthal-Gesellschaft für Luftfahrtforschung" bis zum 1. Januar 1943 an das Generalsekretariat der Gesellschaft in Berlin SW 11, Prinz-Albrecht-Straße 5, einzusenden. Anfragen jeder Art sind an das Generalsekretariat zu richten.

Die diesjährige Hauptversammlung der DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V.) findet als gemeinsame Arbeitstagung mit der Fachgruppe Apparatebau der Wirtschaftsgruppe Maschinenbau vom 18. bis 20. Mai 1942 in Frankfurt a. M. statt. Wissenschaftliche Vorträge im Physikalischen Verein, Robert-Mayer-Straße 2. Hauptverhandlungsthema: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Werkstoffe für den chemischen Apparatebau.

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Georg Brauer für anorganische Chemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Bernhard Düll für Geophysik und kosmische Physik, an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Karl Pisot für Mathematik.

Ernannt: Der außerplanmäßige Professor an der Universität Graz Dr. Max Pestemer zum ao. Professor für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel, der außerplanmäßige Professor an der Universität Kiel Dr. Hermann Zahn zum ao. Professor für Physik und angewandter Elektrizitätslehre an der Universität Göttingen, der Dozent für Mechanik an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr.-Ing. Josef Menges zum außerplanmäßigen Professor daselbst, der Dozent für theoretische Physik an der Universität Berlin Dr. Max Kohler zum ao. Professor ebenda, der Dozent an der Universität Berlin und Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie Dr. Dietrich Beischer zum ao. Professor für anorganische Chemie an der Universität Straßburg, Dr.-Ing. Friedrich Seewald in Berlin-Friedrichshagen zum o. Professor für angewandte Mathematik und Strömungslehre an der Technischen Hochschule Aachen, der Dozent an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Günther Schulz zum Vertreter des Lehrstuhls für anorganische Chemie an der Universität Rostock, der o. Professor für anorganische und physikalische Chemie an der Universität Rostock Dr.-Ing. Ulrich Hofmann in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Wien.

Vom Lehramt zurück: Der ao. Professor für Chemie an der Universität Erlangen Dr. Erich Rosenhauer.

Gestorben: Der o. Professor der Royal Institution in London Sir William Henry Bragg, der Dozent für Astronomie an der Universität Bonn Dr. Oswald Wachtl (im Felde gefallen), der frühere o. Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule München Geh. Regierungsrat Dr. Kurt Heinke, der Herausgeber des großen Handbuchs der Elektrotechnik.

Angebote

Technischer Physiker

mit Spezialkenntnissen auf metallurgischem Gebiet für selbständige Entwicklungsarbeiten im Laboratorium baldmöglichst gesucht. Herren mit reichen Erfahrungen bevorzugt.

Ausführliche Angebote erbeten an

Studiengesellschaft für angewandte Physik m. b. H.
Berlin SW 68, Jerusalemer Straße 59.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany

Fritz Todt